ORSAY
n° d'ordre :

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée

Pour obtenir

Le Titre de DOCTEUR INGENIEUR
Spécialité : Physique des Solides

PAR

M Y. DEMAY

SUJET : Interaction entre différents plasmas multipolaires et les surfaces de silicium (1,1,1) et d'arséniure de gallium (1,0,0)

Contribution à l'étude physicochimique de l'interface diélectrique semiconducteur

soutenue le 15 décembre 1983 devant la Commission d'examen

MM. J. FRIEDEL Président

L. HOLLAN

J. JERPHAGNON

J. SCHMITT

P. VIKTOROVITCH

Ce document doit être remis à l'étudiant à l'issue de la soutenance.

UNIV.
LEIDEN
NED.

ORSAY
n° d'ordre :

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée

Pour obtenir

Le Titre de DOCTEUR INGENIEUR
Spécialité : Physique des Solides

PAR

M Y. DEMAY

SUJET : Interaction entre différents plasmas multipolaires et les surfaces de silicium (1,1,1) et d'arséniure de gallium (1,0,0)

Contribution à l'étude physicochimique de l'interface diélectrique semiconducteur

soutenue le 15 décembre 1983 devant la Commission d'examen

MM. J. FRIEDEL Président

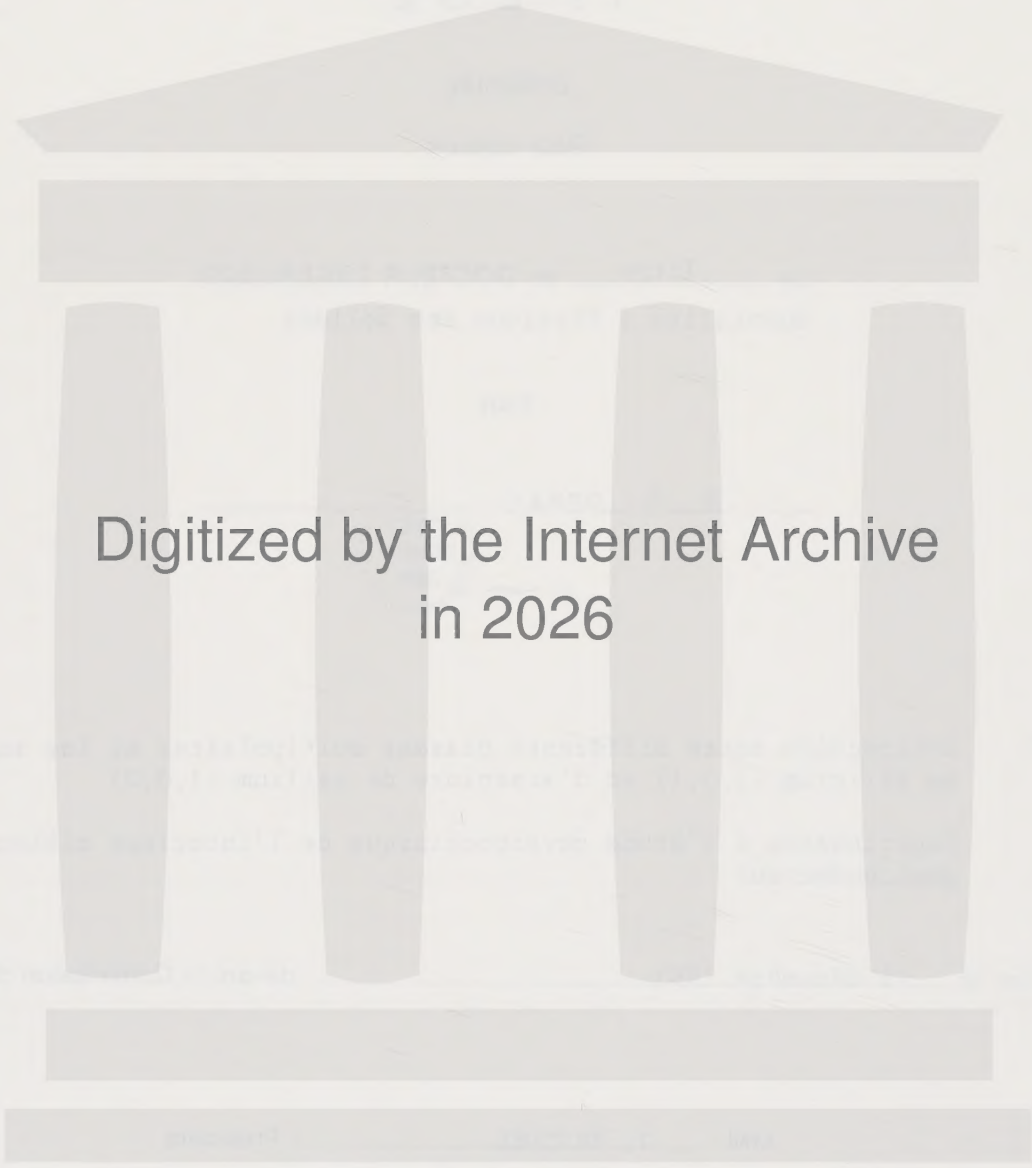
L. HOLLAN

J. JERPHAGNON

J. SCHMITT

P. VIKTOROVITCH

Ce document doit être remis à l'étudiant à l'issue de la soutenance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543524_0010

This thesis is a contribution to the study of the interface between a semiconductor and a dielectric.

Multipolar plasma treatments of silicon (1,1,1) and gallium arsenide (1,0,0) surfaces were made.

The creation of the interface between the semiconductor and the dielectric was observed in situ with spectroscopic ellipsometry, secondary electrons spectroscopy (Auger), and reflexion high energy electrons diffraction (RHEED).

The formation of a transition layer (9 Å thick) between crystalline silicon and silicon nitride was demonstrated.

We studied the possibility of cleaning a (1,0,0) GaAs surface using a multipolar plasma. Some improvement of the electrical properties of the GaAs-dielectric interface by a complete cleaning and nitridation is obtained.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué aux Laboratoires d'Electronique et de Physique Appliquée (L.E.P.). Je remercie Messieurs J. BONNEROT et J.P. HURAULT de m'avoir accueilli au sein de leur Laboratoire.

Monsieur J.B. THEETEN a été le responsable scientifique de cette thèse. Je le remercie pour les heures qu'il m'a consacrées, malgré son emploi du temps chargé.

Mes remerciements s'adressent aussi à tous ceux qui ont oeuvré à la mise en place de l'Option Recherche. Plus particulièrement, je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur ROUSSET, chargé de Mission Recherche et à Messieurs TESZNER et RIEUX pour le soutien qu'ils m'ont apporté.

Monsieur le Professeur J. FRIEDEL m'a fait l'honneur d'accepter de présider le Jury de cette thèse. Qu'il soit assuré de ma respectueuse reconnaissance.

Je remercie Monsieur L. HOLLAN pour l'intérêt qu'il a porté à notre activité, et pour avoir accepté de juger ce travail.

Monsieur J. JERPHAGNON a bien voulu faire partie du jury de cette thèse. Je lui en sais gré, ainsi que de l'attention régulière qu'il m'a accordée au cours de ces deux années.

Je remercie Messieurs J. SCHMITT et P. VIKTOROVITCH d'avoir accepté de participer au Jury de cette thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur S. GOURRIER dont la rigueur intellectuelle, la compétence scientifique et le sens de la disponibilité, m'ont été d'un précieux secours.

Messieurs P. MAUREL et J.P. CADORET ont partagé ce travail au cours de leurs stages. Je les remercie vivement pour l'aide qu'ils mont apportée.

.../...

Le soutien technique de Monsieur J.P. WEBER m'a permis de surmonter bien des difficultés et de m'initier à des problèmes auxquels ma formation ne m'avait pas spécialement préparé. Qu'il en soit remercié.

Les discussions avec Messieurs M. ERMAN et P. FRIEDEL m'ont été particulièrement profitables et je les remercie de l'intérêt qu'ils ont manifesté.

Je remercie Messieurs R. GORET et M. CAYROL pour la réalisation des hublots qui ont rendu les mesures ellipsométriques possibles, ainsi que Madame M.H. MEYNADIER qui a réalisé les mesures de photoluminescence.

Madame R. AVENARD a frappé ce texte avec soin et diligence. Je l'en remercie, ainsi que pour les nombreux détails pratiques qu'elle m'a aidé à résoudre.

Je remercie enfin Monsieur A. PUGLIESI pour l'édition de ce texte.

Ce travail a été soutenu par la D.E.S.T.I.

Les études de nettoyage de la surface en plasma multipolaire avaient été menées au cours d'un contrat partiellement financé par la D.A.I.I.

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION

I - LA CONNAISSANCE DE L'INTERFACE DIELECTRIQUE SEMICONDUCTEUR 4

1.1. - Le silicium 4

1.1.1. - L'interface silice-silicium 4

1.1.2. - L'interface silicium (1,1,1)-nitrure de silicium 8

1.2. - L'interface diélectrique-arséniure de gallium 12

1.2.1. - Connaissance de la face (1,1,0) 13

1.2.2. - La face (1,0,0) 15

1.2.3. - Améliorations possibles 17

2 - LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL 20

2.1. - La chambre d'analyse 22

2.1.1. - Diffraction d'électrons rapides sous incidence rasante (RHEED) 23

2.1.2. - Spectroscopie d'électrons Auger (A.E.S.) 25

2.1.3. - Le quadripole de masse 25

2.2. - La chambre de réaction 27

2.2.1. - Description de la chambre de réaction 29

2.2.2. - Introductions de gaz. Mesure de débit et de pression 31

2.2.3. - Les transferts et le porte échantillon 34

2.2.4. - L'ellipsométrie spectroscopique 37

2.3. - Procédure expérimentale. Les précautions générales 45

2.3.1. - Nettoyage chimique des échantillons 45

3 - LA FACE (1,1,1) DU SILICIUM EXPOSEE A DIVERS PLASMAS 48

3.1. - Nettoyage de surface 48

3.1.1. - Nettoyage chimique 48

3.1.2. - Le plasma d'hydrogène à froid 49

3.1.3. - Le flash thermique 54

3.2. - Exposition de la surface à un plasma d'ammoniac de pureté médiocre 56

3.3. - Nitruration du silicium 57

3.3.1. - Plasma d'ammoniac 58

3.3.2. - Plasma d'azote 61

3.3.3. - Le dépôt de diélectrique 66

.../...

4 - LA FACE (1,0,0) DU GaAs EXPOSEE A DIVERS PLASMAS 81

4.1. - Le plasma d'hydrogène 81

4.1.1. - Le plasma d'hydrogène sur une surface à température ambiante 81

4.1.2. - Le plasma d'hydrogène sur un échantillon chauffé à 380 °C 91

4.2. - Le plasma d'azote sur une surface imparfaitement nettoyée 96

4.3. - Le nettoyage de la surface par plasma réducteur 99

4.3.1. - Le traitement à température ambiante 100

4.3.2. - Le plasma réducteur à 380 °C 109

4.3.3. - Nitruration d'une surface complètement nettoyée 116

4.4. - Propriétés électriques des structures MIS obtenues par nettoyage 119

4.4.1. - Photoluminescence 119

4.4.2. - Caractéristiques C(V) 122

4.4.3. - Passivation des MESFET 124

5 - CONCLUSION 127

6 - ANNEXE A 129

6.1. - Le problème des limites de la fonction diélectrique d'un mélange 129

6.2. - Interprétation des trajectoires 136

7 - ANNEXE B 141

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 149

INTRODUCTION

L'arséniure de gallium est un semiconducteur dont les qualites intrinsèques sont très prometteuses pour les applications électroniques. Par rapport au silicium, sa beaucoup plus grande mobilité électronique et sa vitesse de saturation supérieure (obtenue pour des champs plus faibles), en font un candidat remarquable pour la réalisation de composants pour l'électronique rapide ou à très haute fréquence.

Le développement de la technologie sur GaAs bute cependant sur le problème important de la passivation de la surface. Il n'existe pas pour le GaAs d'équivalent de la silice (SiO_2) pour le silicium et le dépôt ou la formation d'un isolant (par oxydation) sur GaAs se traduit en général par l'apparition d'une forte densité d'états électroniques dans la bande interdite. Ceci empêche pratiquement l'emploi de transistors MISFET (métal-isolant-semiconducteur à effet de champ) ou MOSFET (métal-oxyde-semiconducteur à effet de champ) à grille isolée.

Les transistors qui sont actuellement réalisés sur arseniure de gallium sont du type MESFET (metal-semiconducteur à effet de champ) (barrière Schottky). Ce type de transistors ne peut cependant fonctionner en inversion ni même facilement en enrichissement, ce qui rend difficile la conception des circuits logiques et entraîne une complication et un plus grand nombre d'éléments pour remplir une fonction élémentaire. D'autre part, la présence d'états de surface dans les zones non commandées par la grille se traduit par une augmentation des résistances d'accès, et est probablement à l'origine de phénomènes parasites (commutation en deux temps).Pour ce type de transistors se pose donc aussi le problème de la réduction de la densité d'états à la surface.

Face à un problème déjà ancien (premiers essais dès 1965) et qui n'a pas encore été pleinement résolu malgré un effort mondial considérable dans ce domaine, il est sans doute nécessaire de se donner

.../...

une meilleure connaissance des processus physico-chimiques intervenant à l'interface GaAs-diélectrique et d'essayer d'en déduire les phénomènes responsables de ces états d'interface. C'est dans cette optique que nous nous sommes placés.

Quelques expériences préliminaires ont d'abord été menées sur la face (1,1,1) du silicium. Celui-ci étant monoatomique et ayant déjà fait l'objet de nombreuses études apparaissait en effet comme un système plus simple et donc comme un bon test pour les moyens de caractérisation.

Cependant, l'essentiel du travail a porté sur la face (1,0,0) du GaAs.

Au chapitre I, après avoir présenté la connaissance physico-chimique que nous avons actuellement de l'interface silicium-silice et silicium-nitrure de silicium, nous montrons que cette connaissance est très restreinte pour l'interface GaAs diélectrique. Elle se limite pratiquement d'une part à des observations à l'échelle de la monocouche (et le plus souvent sur la face de clivage (1,1,0)), d'autre part à des caractérisations électriques a posteriori de structures réalisées sur la face technologiquement utilisée (1,0,0).

Les résultats électriques sont généralement mauvais. Il existe cependant, d'après la littérature, une voie d'amélioration par nettoyage et nitruration de la surface. C'est cette possibilité que nous avons étudiée en suivant chaque étape du traitement.

Pour cela, nous avons utilisé un bâti (décrit au chapitre II), associant une chambre de réaction plasma et des moyens de caractérisation soit compatibles avec le plasma (ellipsométrie spectroscopique) soit réunis dans une chambre faisant partie du même bâti et demeurant toujours sous ultra vide (Auger, RHEED).

Après avoir décrit au chapitre III les résultats des expériences préliminaires sur silicium nous exposons au chapitre IV les résultats de l'étude du GaAs qui nous a permis d'observer à l'échelle de quelques angströms l'évolution de la surface au cours des phases successives de nettoyage et de création d'un film diélectrique.

.../...

On y montre qu'une désoxydation complète de la surface préalable au dépôt diélectrique permet une amélioration des performances électriques.

I - LA CONNAISSANCE DE L'INTERFACE DIELECTRIQUE SEMICONDUCTEUR

1.1. - Le silicium

1.1.1. - L'interface silice-silicium

En raison de son importance capitale dans les applications technologiques, de nombreuses études ont été menées sur la structure SiO_2/Si. Ces travaux ont été développés dans deux directions :

- Mise au point de méthodes d'obtention d'une couche de silice présentant de bonnes caractéristiques électriques ;

- Etudes fines de ces couches et de leur interface avec le substrat afin d'en déterminer avec précision la nature ("1","2") .

1.1.1.1. - Diverses méthodes de création d'un film de silice sur le silicium

Sur une surface de silicium exposé à l'air, on observe la formation spontanée d'un film d'oxyde. L'épaisseur de cette couche qui atteint 10 Å en quelques secondes connaît une saturation pour une épaisseur d'oxyde d'une trentaine d'angströms.

Mais nous considérons ici le problème d'obtention de couches beaucoup plus épaisses (de l'ordre du millier à quelques milliers d'angströms).

La méthode la plus couramment utilisée est celle de l'oxydation thermique. Un échantillon chauffé à une température de l'ordre de mille degrés C. est exposé à une atmosphère oxydante (soit 02 pur, oxydation sèche, soit 02 en présence de vapeur d'eau, oxydation humide). La température élevée facilitant la diffusion de l'oxygène dans le cristal on obtient des épaisseurs limites de plusieurs milliers d'angströms. Une variante de cette méthode est l'exposition de l'échantillon à une ambiance d'oxygène pressurisé (jusqu'à 100 atm.), ce qui permet d'accroître les vitesses d'oxydation et de réduire de 100 à 200 degrés la température de l'échantillon. ("3").

.../...

D'autres méthodes ont été développées :

- dépôt en phase vapeur à pression atmosphérique("4")
- dépôt en phase vapeur sous pression réduite("5")
-anodisation liquide ("7")
- oxydation ou anodisation en plasma("6")

1.1.1.2. - La silice

Peut-être devrions-nous rappeler d'abord brièvement la nature d'une couche de silice.

Supposons une couche idéale de silice (présence exclusive de silicium et d'oxygène, stoechiométrie deux atomes d'oxygène pour un de silicium). Cette couche présente un caractère amorphe, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'ordre à longue distance. Toutefois on peut décrire certaines caractéristiques locales du matériau. La structure élémentaire est constituée de tetraèdres. Un atome de silicium au centre du tétraèdre est relié à 4 oxygène . Ces oxygène qui appartiennent à deux tétraèdres assurent la cohésion. Il est généralement considéré que ces tétraèdres sont relativement indéformables. On distingue toutefois divers types de silice suivant la façon dont est assurée la liaison entre tétraèdres. Appelons θ la valeur moyenne de l'angle θ_i entre deux liaisons Si-O.

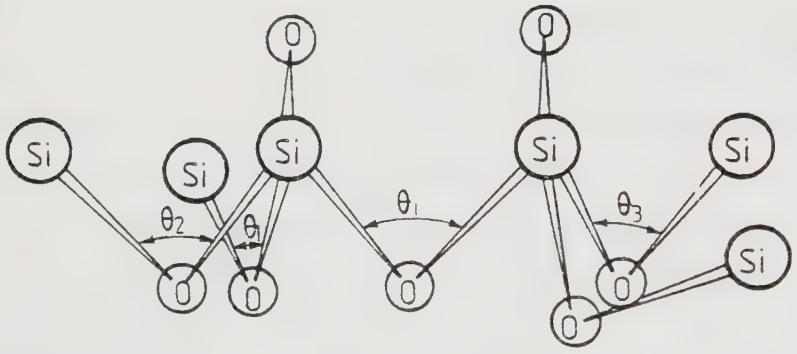


Figure 1 - Silice : définition de l'angle θ

.../...

La structure la plus courante est θ = 144°C. On forme alors des anneaux mettant en jeu 6 atomes de silicium. Il s'agit du quartz. D'autres formes polymorphiques sont : la coésite (4 atomes, θ = 120°C; la keatite (5,7 centres, θ = 135°C); la β-cristobalite (7,8 ou 9 centres silicium, θ = 165 °C).

1.1.1.3. - L'interface SiO_2-Si

Le modèle proposé par Feldman et al.("8") : diverses études ont été menées dans le cas de l'interface silicium-silice obtenue par oxydation thermique à 1000 degrés en atmosphère sèche (teneur en eau inférieure à 1 ppm).

Grunthaner et al. ainsi que Raider et Flitsch ont observé cette interface en XPS (spectrométrie de photoélectrons induits par rayonnement X)("9"), ("10"). Krivanek a utilisé la microscopie électronique à haute résolution ("11"), Feldmann et al. ont étudié la rétrodiffusion canalisée ("12"), Taft et Cordes d'une part ("14"), Aspnes et Theeten d'autre part ("13"), ont déterminé par ellipsométrie spectroscopique les propriétés optiques de cette interface.

Les photographies au microscope électronique en transmission à haute résolution, qui est sensible principalement à la cristallographie, montrent que la transition entre le silicium massif et l'amorphe (oxyde) a une largeur de 3 Å. Ainsi donc,et la rétrodiffusion canalisée le confirme, la structure du silicium massif serait conservée jusqu'à une monocouche de l'interface. Les atomes de la dernière couche atomique subissent des déplacements de 0,1 à 1 Å par rapport à leur position dans le cristal. D'autre part les mesures en XPS suggèrent un fort appauvrissement en oxygène des 4 premiers angströms de matériau amorphe, celui-ci ayant une stoechiométrie proche de SiO. Cette transition (monocouche atomique de silicium perturbée + 3 Å de silice non stoechiométrique SiO) est bien compatible avec la couche interfaciale d'une épaisseur de 7 Å formée d'un mélange à l'échelle atomique de silicium amorphe et d'oxyde et qui a été observée optiquement par Aspnes et Theeten.

.../

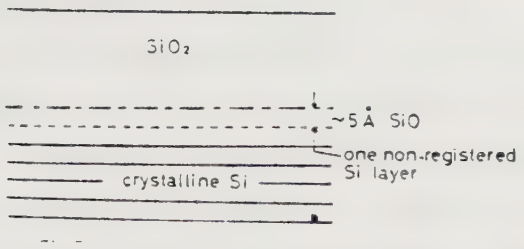


Figure 2 - Schéma d'interface SiO_2/Si (d'après Sugano("1"))

Grunthaner, utilisant le déplacement des niveaux de coeur induit par le transfert de charge dû à l'environnement, a déterminé le type polymorphique (valeur de l'angle θ, cf. figure 1). A la suite des 4 angströms de SiO, la stoéchiométrie atteint SiO_2, mais sur 40 à 50 angströms on observe une prédominance de la keatite alors qu'au-delà on trouve une couche homogène où la distribution des angles θ présente un pic principal pour θ = 144°(quartz) et deux pics secondaires pour θ = 120°(keatite) et θ supérieur à 165°C (β-cristobalite).

Le lecteur aura sans doute noté que la face cristallographique du silicium considérée n'a pas été précisée jusqu'à présent. En effet des études ont été menées sur diverses faces (1,0,0), (1,1,1) (1,1,0), ($\frac{9}{}$,1,1). Et les observations rapportées semblent compatibles avec ce modèle de transition, la monocouche cristalline perturbée ayant sans doute la capacité d'accommoder les différences de géométrie de la face cristallographique.

1.1.1.4. - D'autres cas d'interface SiO_2-Si

Dans le cas de l'oxydation thermique du silicium en atmosphère sèche à 1000 °C, un modèle de transition silice-silicium semble compatible avec les diverses mesures effectuées.

Pourtant, il ne s'agit là que d'un cas idéal, certes d'importance technologique majeure. De très nombreuses études sortent de ce cadre. Il ne peut être question de faire ici une revue exhaustive des articles démontrant que sous certaines conditions la nature de l'interface SiO_2/Si est différente de celle présentée ici. Tout au plus peut-on donner quelques exemples significatifs montrant la limitation étroite du champ d'application de ce modèle.

.../...

Taft a montré que, si l'indice optique de la couche d'oxydation thermique était bien indépendant de l'orientation du substrat pour des oxydations à 1000 °C, il n'en était plus de même pour des oxydations à plus basse température (750 à 900 °C) ("15"). On ne peut donc pas parler de transition en 7 Å puisque l'influence se répercute sur tout le volume de SiO_2. De plus, la vitesse d'oxydation joue un rôle. Généralement les vitesses d'oxydation thermique ont des valeurs finales faibles (quelques angströms/minute). Dans le cas où on interrompt une oxydation thermique à une épaisseur pour laquelle la vitesse d'oxydation est supérieure à 10 Å/min, Sugano et al. ont montré la présence d'inclusions de silicium dans la silice à moins de 30 Å de l'interface ("16"). Par ailleurs, nous avons implicitement supposé qu'il était légitime de ne considérer que des atomes de silicium et d'oxygène. Or l'oxydation en milieu humide introduit en grand nombre des liaisons Si-O-H dont il faudrait étudier le rôle. D'autre part, il est prouvé que certaines impuretés ont une affinité préférentielle pour l'interface (Cs ("17"), Na ("18")).

Un important travail reste donc à faire pour comprendre certains phénomènes complémentaires ainsi que pour comparer les divers types d'oxydation au cas standard de l'oxydation thermique à 1000 °C sous oxygène sec.

Rappelons enfin la bonne qualité électrique de l'interface silice-silicium. Yndurain a montré que le blocage en surface du niveau de Fermi observé sur la face clivée disparaissait dès formation d'un film de silice de quatre angströms ("19"). La densité d'états d'interface est effectivement très faible dans le cas de couches épaisses (minimum inférieur à $10^9 cm^{-2} cv^{-1}$).

1.1.2. - L'interface silicium (1,1,1)-nitrure de silicium

Deux types d'études ont émé menées sur la nature de l'interface nitrure de silicium-silicium. Des études généralement effectuées a posteriori, ont porté sur les propriétés de l'interface pour des couches épaisses déposées sur silicium. D'autre part, les premiers stades de l'interaction entre une espèce nitrurante et le silicium ont été observés in situ dans des bâtis permettant l'obtention de surfaces propres de silicium.

.../...

1.1.2.1. - Films épais et interface

Morosanu a publié en 1980 une bibliographie complète sur la préparation, la caractérisation et les applications des films de nitrure de silicium, portant sur la période 1966-1978. ("20"). On trouvera les développements les plus récents dans les "proceedings" de la session consacrée aux films de nitrure de silicium (12 au 14 Mai 1983) lors de la réunion de printemps de la société d'Electrochimie à San Francisco ("21 Les principales méthodes de formation de nitrures sont soit le dépôt (pulvérisation, réaction chimique en phase vapeur assistée ou non en plasma), soit la nitruration de la surface en présence ou non d'un plasma.

Mais les études traitant de l'interface nitrure de silicium-silicium sont peu nombreuses par rapport aux recherches portant sur les propriétés des films de nitrure de silicium eux-mêmes (technique de réalisation, stoechiométrie, incorporation d'hydrogène, propriétés électriques...).

On peut citer à titre d'exemple, l'étude électrique de l'interface Si_3N_4 thermique-silicium réalisée par Ito et al. et qui donne des valeurs minimales de densité d'états d'interface de quelques 10^{10} états/cm ^{2} eV ("22").

De plus les études fournissant une information sur la physicochimie de l'interface ont, en fait, fréquemment été menées sur des structures présentant une forte concentration d'oxygène à l'interface (type MNOS) ("23", "24", "25").

Habraken et al. ("23") ont étudié des couches obtenu par nitruration thermique ou par dépôt en phase vapeur sous pression réduite, au moyen des techniques de spectrométrie d'électrons Auger avec décapage ionique, d'ellipsométrie spectroscopique et de rétrodiffusion Rutherford. La rétrodiffusion Rutherford en incidence oblique dans des conditions de canalisation apparaît comme une mesure quantitative très sensible. Habraken et al. ont pu obtenir des profils de concentration en oxygène et en azote mettant en évidence la présence d'oxygène à l'interface et la réoxydation superficielle de la couche de nitrure lors de la remise à l'air.

.../...

Wurzbach et Grunthaner ("25") ont obtenu un profil de composition d'une structure nitrure-oxyde natif-silicium en combinant la spectroscopie de photoélectrons X et un décapage chimique progressif. Ils ont obtenu une résolution en profondeur de 5-10 Å. Dans l'épaisseur, la couche déposée est du Si_3N_4 stoechiométrique avec environ 0,4 % d'oxygène. Par contre ils ont trouvé à l'interface de la silice en partie non transformée. Pendant le dépôt en phase vapeur sous pression réduite, il n'y a pas complète transformation de l'oxyde en oxynitrure. L'interface entre l'oxyde et le nitrure est assez abrupte. La concentration d'oxygène chute de 80% en moins de 8 Å. Au-delà la concentration en oxygène est toujours faible et diminue graduellement. Ils ont mis en évidence la présence d'une couche de 8 Å entre l'oxyde et le nitrure contenant un excès de liaisons silicium.

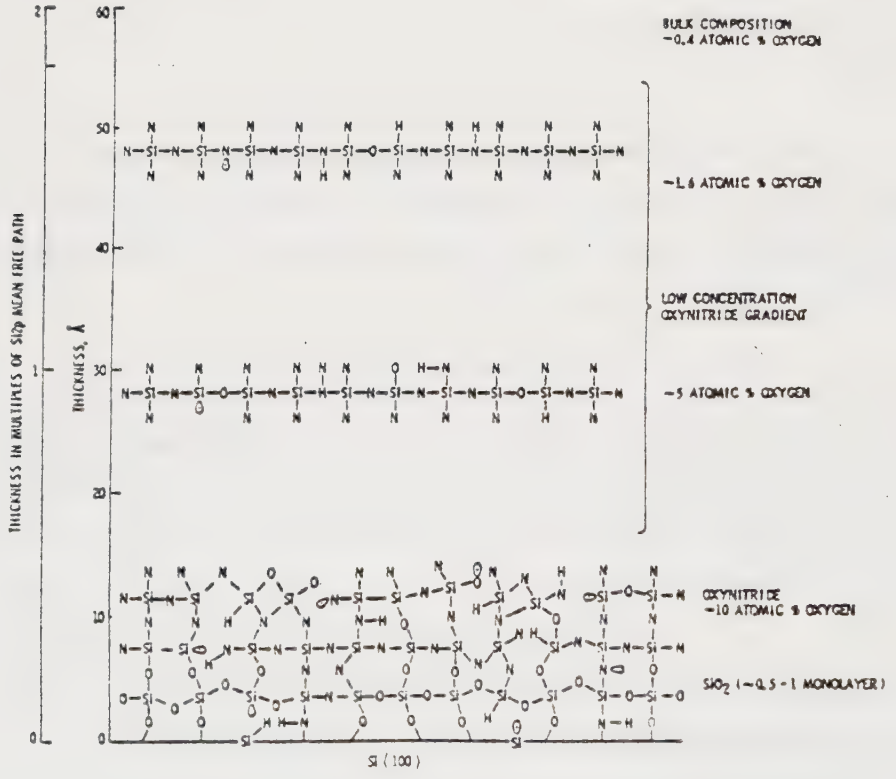


Figure 3 - Profil de composition et de structure d'après la référence "25".

.../...

1.1.2.2. - Etude des premiers stades de nitruration

D'autre part, des études ont été menées dans des conditions d'ultra vide sur l'influence de l'exposition d'une surface propre de silicium à une espèce nitrurante. ("26", "27", "28", "29", "30"). Les films ainsi produits sont limités par la diffusion de l'espèce nitrurante.

Heckingbottom et Wood("27") ont fait une étude de la nitruration thermique par l'ammoniac des faces (1,1,1), (3,1,1) et (1,0,0). La similitude des diagrammes LEED observés sur les faces (1,1,1) et (3,1,1) nitrurées les a conduits à proposer une nucléation influencée par les caractéristiques locales (sites privilégiés liés à une impureté (carbone)) et non liée à la symétrie générale de la surface.

Delord et al.("26") ont exposé des surfaces (1,1,1) de silicium reconstruites 7*7 à des ions et des particules neutres d'azote produit par un canon à ions de basse énergie. Ils ont observé une nitruration du silicium analogue du point de vue des diagrammes LEED à celle observée par réaction avec l'ammoniac. A partir des décalages chimiques du pic Auger LVV du silicium, ils ont montré que pour une réaction à haute température (950°C) seules les configurations "silicium entouré de 4 atomes de silicium" étaient observées. Par contre, après une réaction à température ambiante, les configurations"silicium entouré de 3 atomes d'azote et 1 atome de silicium", "2 atomes d'azote et 2 atomes de silicium"ou"1 atome d'azote et 3 atomes de silicium," sont également présentes.

1.2. - L'interface GaAs-diélectrique

Le GaAs est un semiconducteur III-V qui cristallise dans une structure zinc blende. Les faces cristallographiques dont nous allons parler maintenant sont la face (1,0,0) qui est la face technologiquement utile.

Nous allons tout d'abord résumer l'état des connaissances sur les surfaces de GaAs (1,1,0) et (1,0,0), puis présenter les principaux résultats déduits de l'étude d'interfaces isolant-semiconducteur.

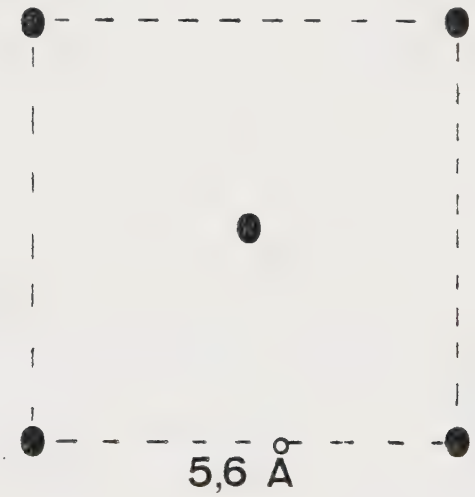


Figure 4 - Maille élémentaire d'un plan (1,0,0) d'un cristal de GaAs : La face (1,0,0) est une face polaire (alternance de plans gallium et arsenic). ● Gallium (ou arsenic).

.../...

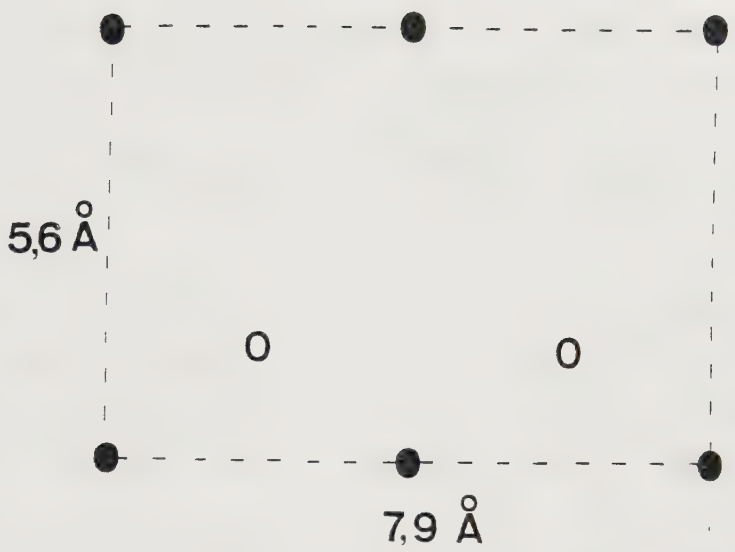


Figure 5 - Maille élémentaire d'un plan (1,1,0) d'un cristal de GaAs : La face (1,1,0) a une stoechiométrie de 1 atome de gallium pour 1 atome d'arsenic. ● Gallium (ou arsenic) O - Arsenic (ou gallium)

1.2.1. - La face (1,1,0

La face (1,1,0) a été la plus étudiée. En effet, elle peut être obtenue chimiquement propre par clivage sous ultravide. Il est clairement établi que pour un bon clivage de la face (1,1,0), il n'y a pas d'états de surface à des énergies situées dans le gap du GaAs ("31"). Ceci est dû à un réarangement des atomes au voisinage de la surface. Une forte densité de défauts, ce qui distingue un mauvais clivage d'un bon entraîne la présence d'une forte densité d'états dans le gap ("32").

.../...

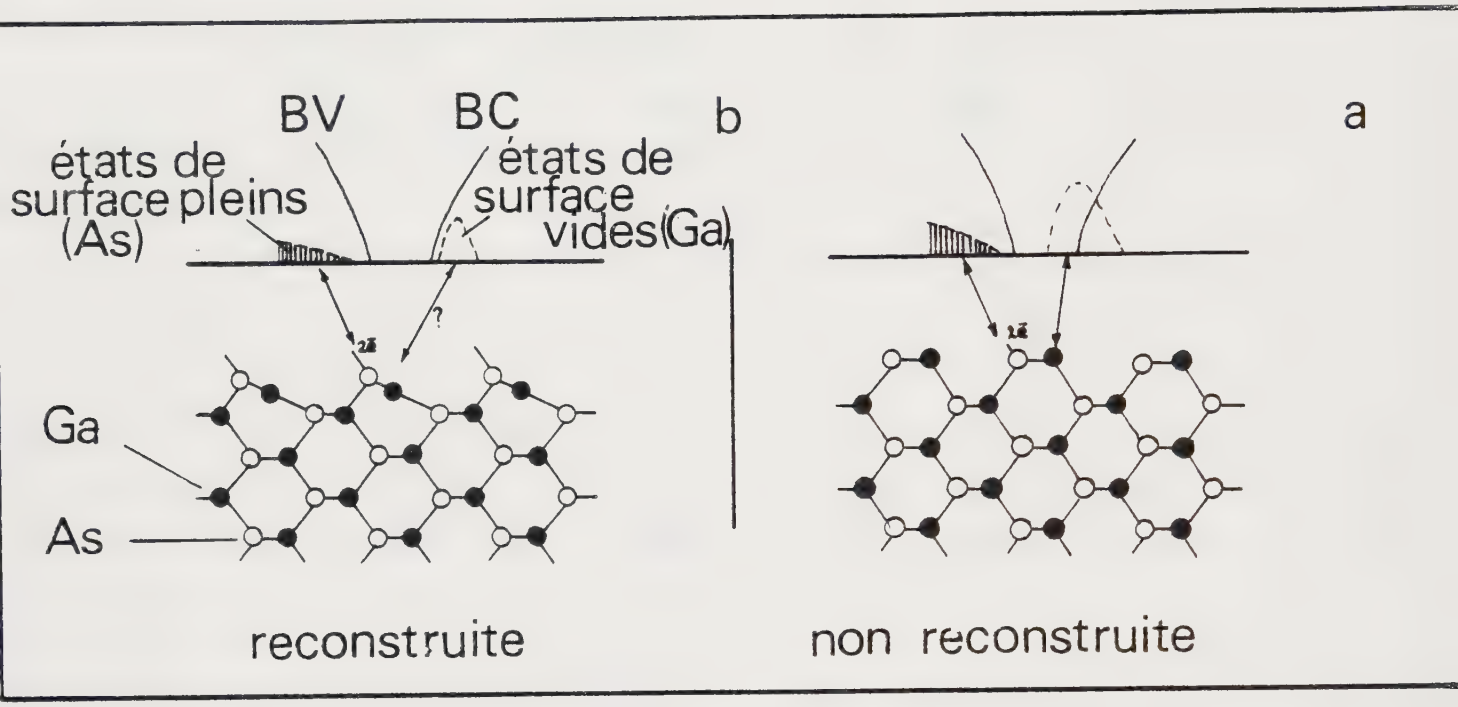


Figure 6 - Reconstruction de la face (1,1,0) du GaAs. La liaison gallium-arsenic s'incline de 27° par rapport au plan de la surface.

De même qu'un mauvais clivage l'adsorption de nombreux corps sur une surface (1,1,0) de GaAs provoque la création d'une forte densité d'états électroniques dans le gap du semiconducteur ("33"). Spicer et al. ont mesuré par des expériences de photoémission UV, le niveau de Fermi en surface pour différents taux de couverture de la face (1,1,0) par ces différents corps ("35"). Un résultat frappant est le fait que des corps différents (O,Cs,Al,In) sont à l'origine d'états situés dans la bande interdite et ayant des énergies identiques à la précision de mesure près. (Un niveau accepteur à 0,75 eV du maximum de la bande de valence et un niveau donneur à 0,5 eV de ce maximum). Ces niveaux sont créés pour un taux de couverture très faible (fraction de monocouche). L'indépendance de l'énergie de ces états vis-à-vis de la nature de l'adsorbat, suggère une origine des états liée au semiconducteur lui-même (par exemple des défauts créés par l'adsorption). Spicer propose de lier l'état accepteur à une lacune d'arsenic, et l'état donneur à une lacune de gallium. Cette hypothèse a été la première

.../...

proposée mais elle est contradictoire avec des expériences faites ultérieurement par Mönch ("34"). En effet les niveaux responsables du blocage du niveau de Fermi ont la même densité à 320 °C qu'à l'ambiante alors que des lacunes d'arsenic devraient se guérir à 200 °C.

Par ailleurs on a lié ces états de surface à la présence d'antisites d'arsenic. L'antisite d'arsenic est un double donneur et il a été associé au niveau compensateur EL2 dans le GaAs ("36"). Les niveaux énergétiques des états "une fois chargés" et "deux fois chargés" ont été mesurés respectivement à 0,68 eV et 0,5 eV au-dessus de la bande de valence ce qui correspond bien aux niveaux expérimentalement observés. Cependant le blocage du niveau de Fermi sur des échantillons du type P et de type n s'explique par la présence d'un donneur et accepteur et ne peut donc expliquer seul les résultats observés. On peut cependant penser qu'un défaut de stoéchiométrie ou de positionnement des atomes joue un rôle.

Retenons de ces expériences la création, par adsorption d'une fraction de monocouche d'une grande variété de corps, d'une forte densité d'états dans la bande interdite conduisant à un blocage du niveau de Fermi en surface.

1.2.2. - La face (1,0,0)

La face (1,0,0) est d'un grand intérêt puisque c'est la face sur laquelle sont développées les techniques d'épitaxie et que c'est donc la face utilisée pour les dispositifs. Mais elle ne peut être obtenue par clivage. Il est donc difficile d'obtenir une surface propre (1,0,0) de GaAs, ce qui explique pourquoi elle a été moins étudiée du point de vue de l'effet d'adsorbat à l'échelle de la monocouche.

Une surface propre (1,0,0) de GaAs est généralement obtenue soit par décapage ionique suivi d'un recuit ("37") soit par croissance épitaxiale (jets moléculaires) ("38"), ("39, 40").

La surface obtenue par décapage ionique s'apparente du point de vue des états de surface à la face (1,1,0) mal clivée. En effet la face (1,0,0) est une face polaire. Elle tend donc à minimiser son énergie en formant des marches dans la direction (1,1,0) ("37").

De même la différence d'électronégativité entre l'arsenic et le gallium, qui créé un dipôle de surface lié à l'alternance d'un plan arsenic et d'un plan gallium, fait qu'on n'obtient pas par croissance (MBE) de plan de surface purement gallium ou purement arsenic. Les surfaces obtenues par jets moléculaires sont caractérisées par un taux de couverture en arsenic variant suivant les conditions de préparation entre 0,22 et 0,86. La reconstruction de la surface est liée à ce taux de couverture ("42"), ("43"). Le travail de sortie dépend fortement du type de reconstruction mais pour une reconstruction donnée il est par contre indépendant du type de dopage (n ou p) du substrat ("40"), ce qui prouve qu'il y a blocage du niveau de Fermi par les états de surface situés dans la bande interdite du semiconducteur. On observe de même une forte densité d'états dans le gap et une courbure de bandes en surface pour une face (1,0,0) recouverte d'oxyde natif. Par contre la courbure de bandes semble diminuer après un chauffage de l'échantillon permettant d'évaporer l'oxyde d'arsenic ("41").

1.2.3.1. - Couches épaisses sur la face (1,0,0)

On peut rapprocher ces résultats des mesures de détermination de densité d'état d'interface effectuées sur des couches épaisses d'isolant. Toutes les courbes présentées ont une forme générale en U. ("44"). Pour l'interface GaAs-oxyde de GaAs, Hasegawa et Sawada proposent une ccurbe de densité d'états typique et qui semble caractéristique de tout système MIS où l'oxyde natif est présent à l'interface.

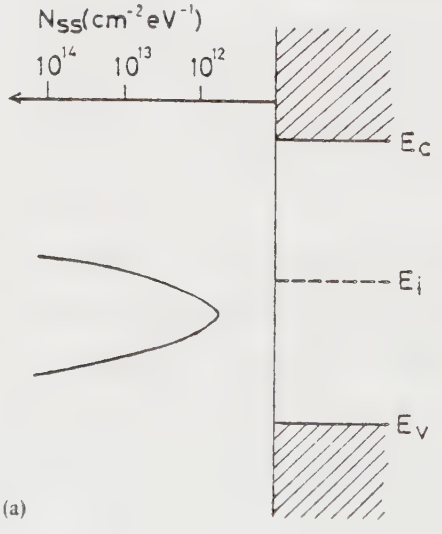


Figure 7 - Courbe caractéristique de densité d'état pour un système MOS ou MIS avec de l'oxyde natif (d'après la référence "44").

.../...

On voit qu'avec une telle courbe de densité d'état, la position du niveau de Fermi en surface restera bloquée dans la moitié inférieure du gap et ne pourra être modulée que d'une faible amplitude (0,3 eV pour une tension de quelques volts appliquée à une électrode de commande). En particulier ni l'inversion ni l'accumulation ne sont possibles sur type p ou n ("45").

On ne peut donc réaliser ainsi un transistor à inversion. D'autre part, la réponse à basse fréquence des états d'interface limite la variation de transconductance d'un transistor MISFET ou MOSFET à déplétion (ou à enrichissement).

Pourtant bien que cette courbe s'applique dans la plupart des cas elle n'est pas universelle.

1.2.3. - Améliorations possibles

Différentes équipes ("46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54") ont présenté des résultats électriques montrant une amélioration des propriétés d'interface. Des courbes de densité d'état mesurées à partir des caractéristiques capacité-tension (C(V)) ou conductance-tension (G(V)) ("55") donnent des valeurs de l'ordre de 10-12 états/cm² sur une grande partie de la bande interdite et un déplacement vers la bande de conduction de la remontée de densité d'états. (Voir figure 8 ci-après).

Dans ces conditions la zone d'excursion du niveau de Fermi est beaucoup plus grande et il s'agit donc d'une amélioration sensible.

Ces résultats encourageants ont été obtenus à la suite de traitements de la surface du semiconducteur avant formation d'un isolant. C'est là le point primordial. La nature de l'isolant choisi pour compléter la structure MIS ne joue pas un rôle déterminant, pourvu que ses propriétés électriques soient correctes (bon champ de claquage, résistivité élevée, absence de piégeage de charges)*

* Ainsi, des dépôts de nitrure de silicium (qui est le diélectrique utilisé par Bayraktaroglu et par Clark), donnent de mauvaises propriétés d'interface s'il n'y a pas eu décapage de l'oxyde natif.

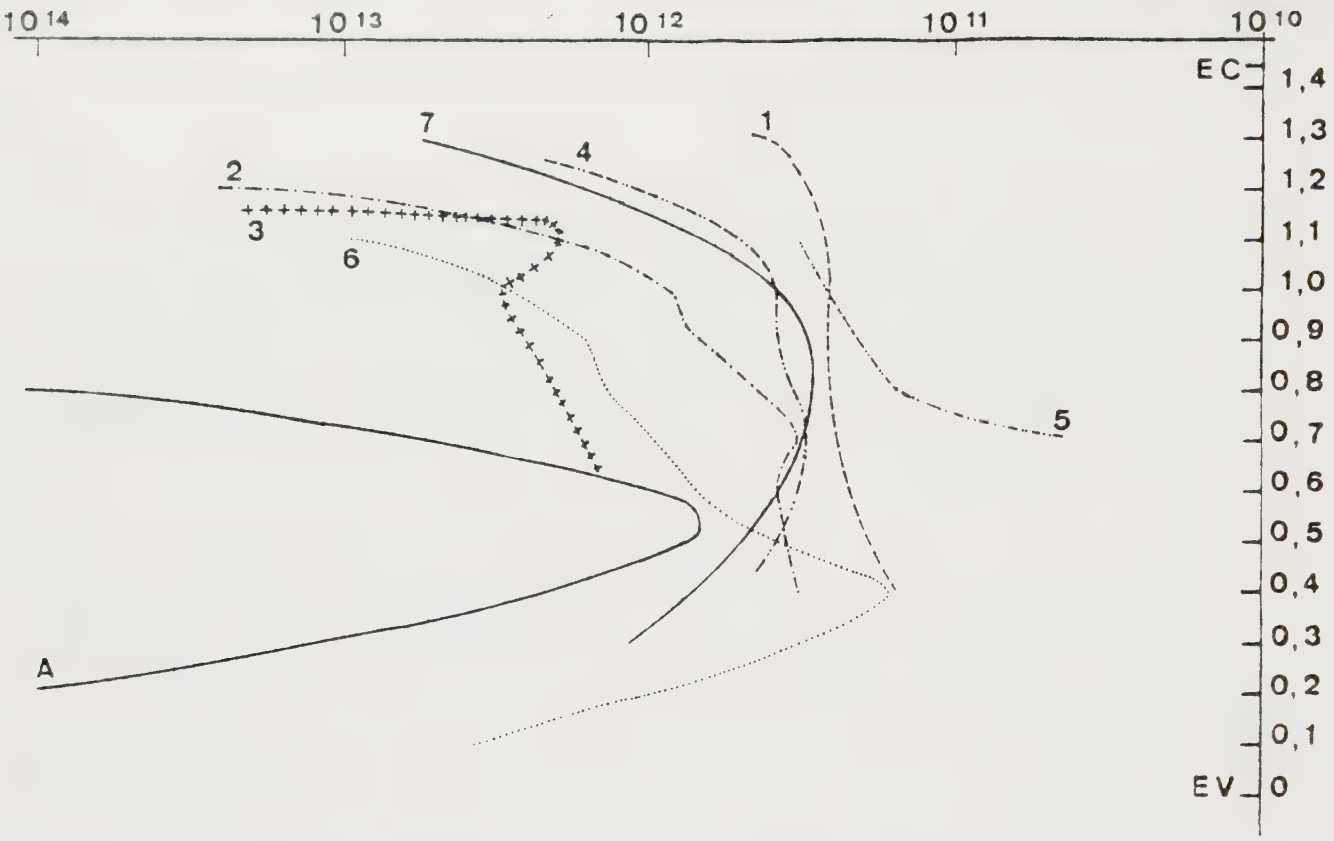


Figure 8 - Densités d'états obtenues par diverses équipes :

A - Courbe typique d'un oxyde d'après Hasegawa et Sawada 1 Suzuki (C(V) à 500KHz)
2 et 3 Bayraktaroglu (nitrure de germanium (2) et nitrure de silicium (3).
(C(V) et G(V) jusqu'à 10 MHz - 4 Pande (C(V) et G(V) jusqu'à 10 MHz (Si_3N_4)
5 Chung (C(V) et G(V) jusqu'à 10MHz (Ga_3N_4) - 6 Hiramatsu (C(V))
7 - Hayashi (C(V) à 1 MHz) (Silice dopée gallium).

Suzuki a montré qu'un décapage de l'oxyde natif sous bombardement d'azote donnait de meilleures propriétés électriques. On peut avancer une hypothèse vraisemblable permettant d'expliquer ce résultat et qui met en évidence le rôle néfaste de l'oxyde d'arsenic. En effet G.P. Schwartz a montré que la réaction :

$$2\ GaAs + As_2O_3 \text{ ---------- } Ga2\ 03 + 4\ As$$

est exothermique ("56"). L'oxyde d'arsenic est instable en présence de GaAs . A l'interface GaAs-oxyde, la présence d'oxyde d'arsenic conduit donc à la formation d'une couche d'arsenic amorphe, qui peut agir soit comme un semi-conducteur soit même comme une couche métallique. La présence d'arsenic à l'interface oxyde/GaAs a été confirmée par spectroscopie Raman ("57") et par ellipsométrie ("58") et microscopie électronique à transmission ("59").

Il semble donc important de pouvoir contrôler la stoechiométrie et en particulier d'éviter l'excès d'arsenic à l'interface. De cette idée découlent les deux voies d'amélioration étudiées: i) élimination de l'oxyde d'arsenic ou formation d'une interface enrichie en gallium ("52, 53, 54").

.../...

ii) ou élimination totale de l'oxyde natif et formation de nouvelles liaisons par nitruration ("46, 47, 48, 49, 50, 51").

La formation d'une interface riche en oxyde de gallium peut se faire par traitement thermique de 350 à 400°C. Mais il y a alors concurremment formation d'arsenic élémentaire (réaction de Schwartz), ce qui oblige à chauffer à 600 °C pour l'éliminer. A cette température, l'oxyde de gallium tend à cristalliser et sera probablement un isolant de mauvaise qualité ("60"). Il semble donc préférable de suivre la seconde voie de traitement qui conduit à la formation d'isolants de bonne qualité (par exemple nitrure de gallium).

Des études assez complètes, chimiques (profil Auger a posteriori) et électriques ont lié une amélioration des propriétés de la surface à l'élimination de l'oxyde natif et à la nitruration de la surface avant dépôt. Par ailleurs, il a été montré qu'un traitement de la surface sous ammoniac améliorait le rendement de photoluminescence, probablement par réduction de la vitesse de recombinaison.

Notre schéma expérimental découle de ces résultats.

Aucune des expériences décrites dans ce chapitre n'a permis une observation directe in situ de l'interface en cours de formation. Les seules caractérisations effectuées ont été a posteriori (profil Auger avec décapage ionique, ce qui entraine les risques d'artefacts).

Il apparaissait donc fondamental de pouvoir faire une étude directe, in situ, de l'interface avec des moyens de caractérisation permettant d'évaluer sa composition chimique, sa stoechiométrie et sa structure. C'est l'objet de cette thèse.

II - LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL

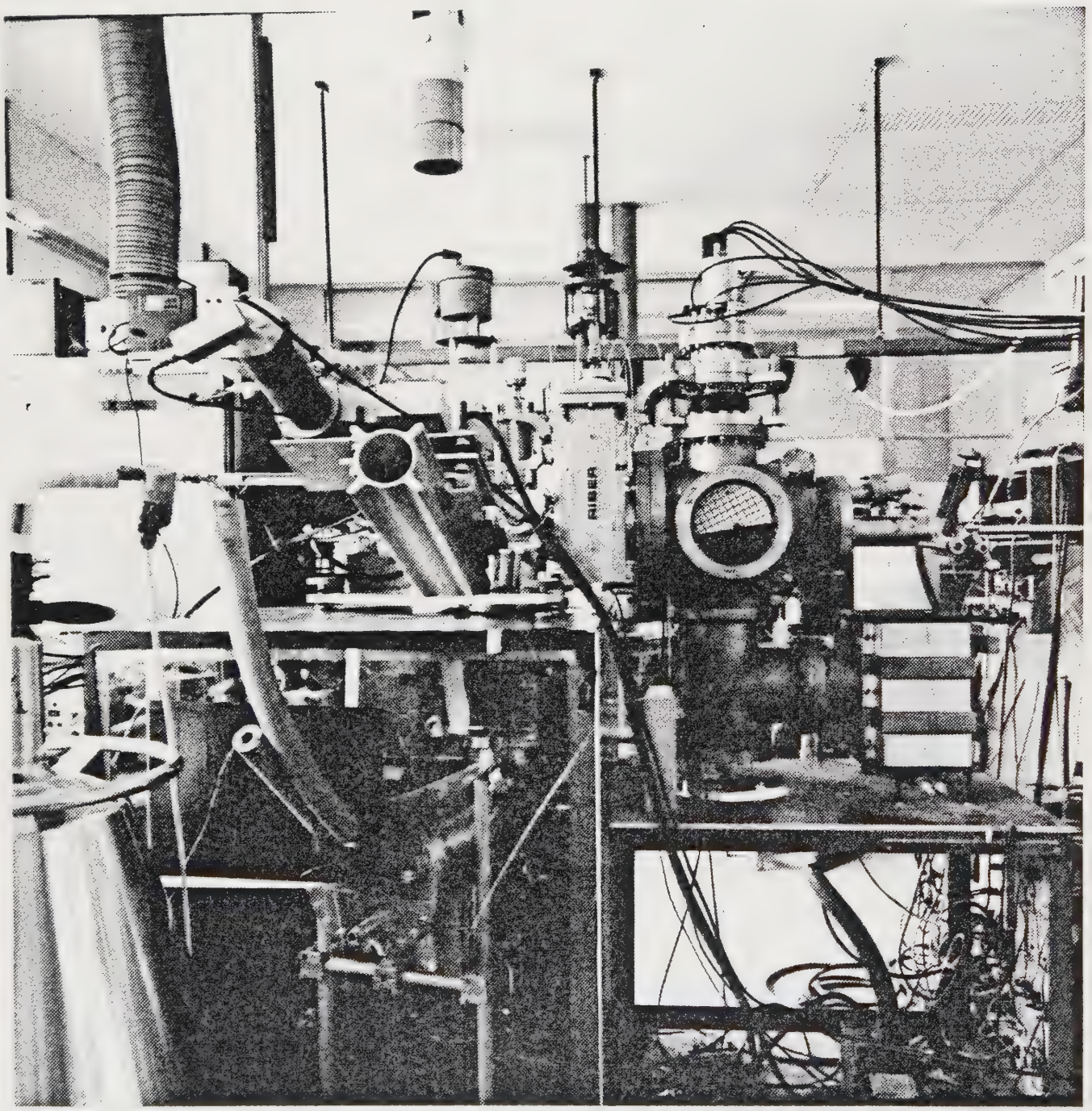


Figure 9 - Vue générale du bâti

Pour mener à bien l'étude dont nous venons d'exposer l'intérêt, il nous semblait indispensable d'associer aux possibilités de traitements plasma, des moyens de caractérisation in-situ. Un complément d'information par rapport

.../...

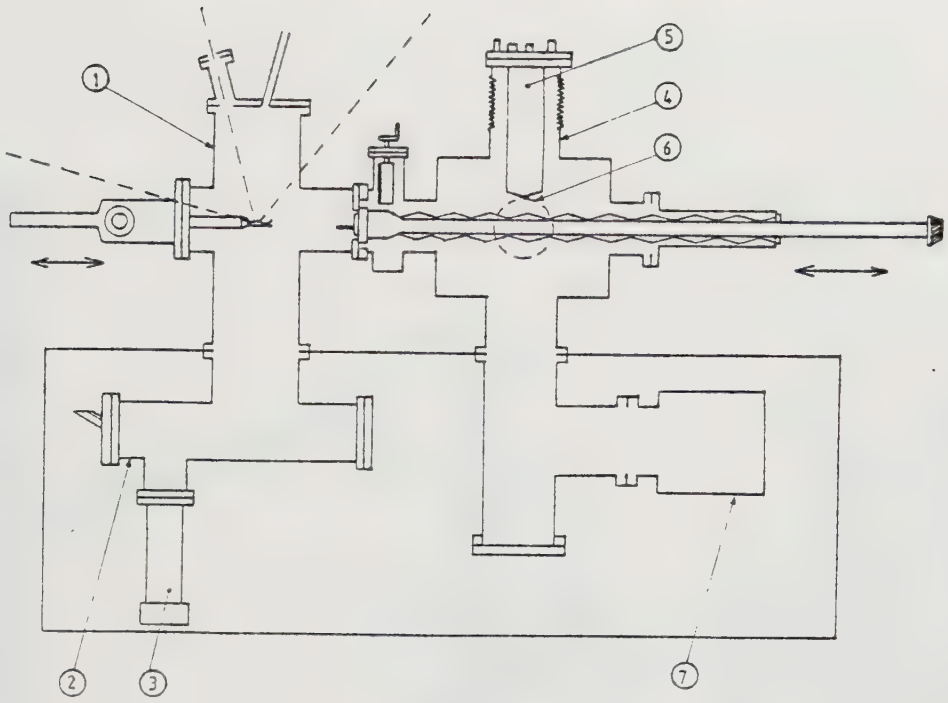


Figure 10- Schéma général du bâti :

1 - chambre de traitements
2 - piège ultra vide
3 - pompe à diffusion
4 - chambre de caractérisation
5 - spectromètre Auger
6 - RHEED
7 - pompe ionique

à ce que pouvait nous apporter des sondes purement optiques (ellipsométrie, photoluminescence ...) semblait souhaitable, d'où la nécessité de méthodes mettant en jeu des électrons. La réalisation en technologie ultravide du système apparaissait alors nécessaire.

Le problème ainsi posé (haute pureté, bon vide de base, traitement à 10^{-3} Torr, caractérisation in-situ à 10^{-9} Torr), commandait les grandes options du système expérimental (technologie de réalisation, type de pompage).

Le bâti que nous allons maintenant décrire a donc été réalisé entièrement suivant des critères de compatibilité ultra vide. Il comprend deux chambres qui peuvent être isolées l'une de l'autre par une vanne tiroir. Nous parlerons successivement de la chambre de caractérisation, de celle de traitement et des précautions générales adoptées pour toutes les expériences qui ont été menées.

.../...

2.1. - La chambre d'analyse

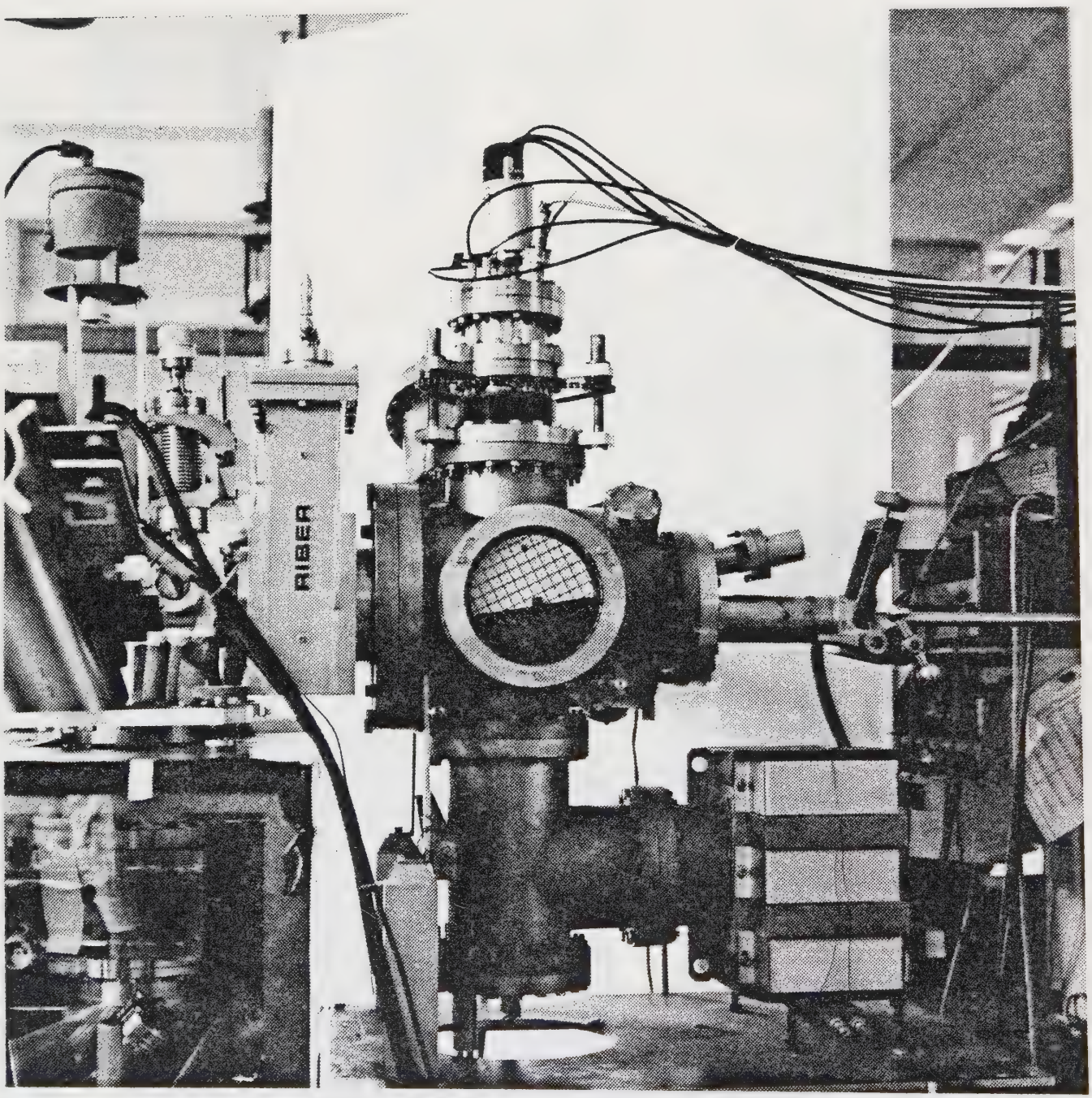


Figure11 - Vue de la partie caractérisation

Cette enceinte est munie d'un pompage autonome et peut être séparée de la chambre de réaction par une vanne tiroir évitant ainsi les remontées de pression lors de l'exposition aux plasmas. Un pompage ionique

.../...

a été choisi pour obtenir un vide propre le meilleur possible. Il autorise un vide de base de 1 à 2 10^{-10} Torr. La pression de travail était maintenue inférieure à 2 10^{-9} et atteinte en quelques minutes après les remontées de pression à quelques 10^{-8} consécutives aux transferts d'échantillon.

Cette chambre comporte trois appareillages principaux assurant des caractérisations : R.H.E.E.D., Auger, quadripole de masse.

2.1.1. - Diffraction d'électrons rapides sous incidence rasante (RHEED) (réf. "61", "62")

Un canon à électrons et son système de focalisation assurent l'émission d'un faisceau monocinétique parallèle d'électrons d'énergie pouvant aller jusqu'à 30 keV. La tension de travail a été 22 keV. Le courant d'émission était de l'ordre de 1 milliampère lors des photographies. Pour un angle d'incidence suffisamment grand (environ 87°, incidence rasante), les électrons du faisceau interfèrent avec la surface étudiée et on observe en regard de l'échantillon, sur un écran phosphorescent une figure de diffraction. En raison de la faible profondeur de pénétration des électrons, le réseau observé dans le cas d'un échantillon cristallin non rugueux est celui de la surface. Ce réseau apparaît sur l'écran en vue de profil. Une détermination complète de la structure cristalline en surface n'est possible que par l'observation dans au moins deux azimuths.

D'autres cas peuvent se produire :

- observation de points caractéristiques d'un réseau tridimensionnel. Ce phénomène indique une surface présentant de nombreuses marches ou facettes, permettant le passage et la diffraction des électrons à travers ces marches.

- Une surface polycristalline se traduit par la formation d'anneaux de diffraction.

- Une couche amorphe (oxyde, contamination carbonée) donne une diffusion qui est la cause d'un fond continu lumineux.

.../...

Les figures de diffraction formées sur l'écran étaient relevées photographiquement, ce qui excluait une étude quantitative de l'intensité électronique diffractée. On s'est donc contenté d'une étude qualitative des clichés (netteté apparente, finesse, longueur des barres de diffraction, existence ou non de périodicité d'ordre supérieur,(reconstruction))à l'exclusion d'études quantitatives ou d'utilisation des lignes de Kikuchi. En fait cette approche permet déjà une bonne connaissance de la surface car elle est couplée aux autres méthodes de caractérisation (Auger, ellipsométrie).

Une autre limitation de notre système RHEED était liée au porte-échantillon lui-même. Dans le cas d'échantillons de silicium nous avions choisi un chauffage par effet Joule direct, système qui minimise l'inertie thermique et le dégazage de l'environement. Les échantillons d'arséniure de gallium étaient posés sur une sole silicium chauffée par la même méthode. Mais cela nécessitait des contacts de bonne qualité sur toute la largeur de la sole pour obtenir une bonne homogénéité de température et en particulier éviter les points chauds. D'où deux barrettes de serrage dont l'ombre portée en incidence rasante limitait malheureusement l'angle de vision en RHEED. Malgré la possibilité de rotation de l'échantillon sur 360 degrés, seul un cône de demi angle au sommet environ égal à 40 degrés restait accessible pour la diffraction RHEED.

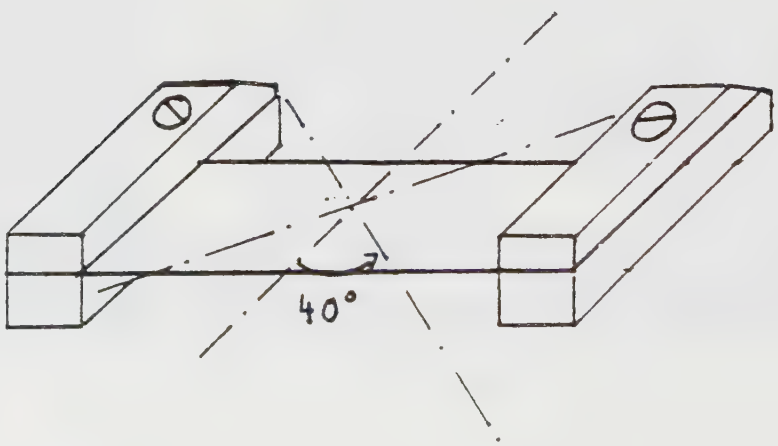


Figure 12- Schéma du support d'échantillon

.../...

Il n'était donc pas possible d'obtenir une figure de diffraction pour deux azimuths à 90 ° l'un de l'autre. Les clichés ont été pris suivant les directions (1,1,0) et (2,1,0).

2.1.2. - Spectroscopie d'électrons Auger (A.E.S.)

Il s'agit d'un système à analyseur à miroir cylindrique (CMA) RIBER OPC 105, associé à une alimentation ACE 376 et à un balayage TCA 380 et utilisé en mode dérivé. Un mini-ordinateur HP 9826 assure la commande de balayage de la rampe de tension (énergie sélectionnée) et l'acquisition des valeurs de E dN/dE. Nous espérions pouvoir procéder à un traitement informatique des données, permettant de détecter de faibles décalages des pics ou l'apparition au pied d'un pic principal d'un autre d'énergie légèrement différente. Nous avons toutefois rencontré deux problèmes qui nous ont conduits à y renoncer : La stabilité du réglage de zéro du tube assurant la tension primaire Va dans l'alimentation ACE 376 (tension de déflection assurant la sélection en énergie) est insuffisante pour observer de faibles décalages globaux d'un pic.

- De plus, la méthode de déconvolution que nous envisageons d'adopter fait appel à des transformations de Fourier et nécessite la soustraction du fond continu électronique. Il s'agit là d'un problème délicat, que nous n'avons pas encore eu le temps de traiter correctement (en particulier l'implication que sa variation peut avoir sur la méthode de déconvolution que nous envisageons d'adapter).

Les spectres Auger présentés sont donc tels qu'ils ont été relevés dans les conditions expérimentales suivantes : énergie primaire 2500 volts, courant primaire 0,5 microampère, tension de modulation de rampe 2 volts.

2.1.3. - Le quadripole de masse

Nous disposons d'un quadripole de masse de type RIBER QS 100. Pour qu'il présente son intérêt maximum, il aurait fallu le monter sur la chambre de réaction et analyser les gaz dans les conditions de plasma. Mais alors il conviendrait de prévoir un pompage différentiel du quadripole. En l'absence de cette disposition, nous avons été amenés à faire un usage

.../...

restreint du quadripole, étude de pureté des gaz, du vide de base, détection de fuites. Ci-après, nous présentons des analyses typiques des vides de base de la chambre de caractérisation et de celle de réaction.

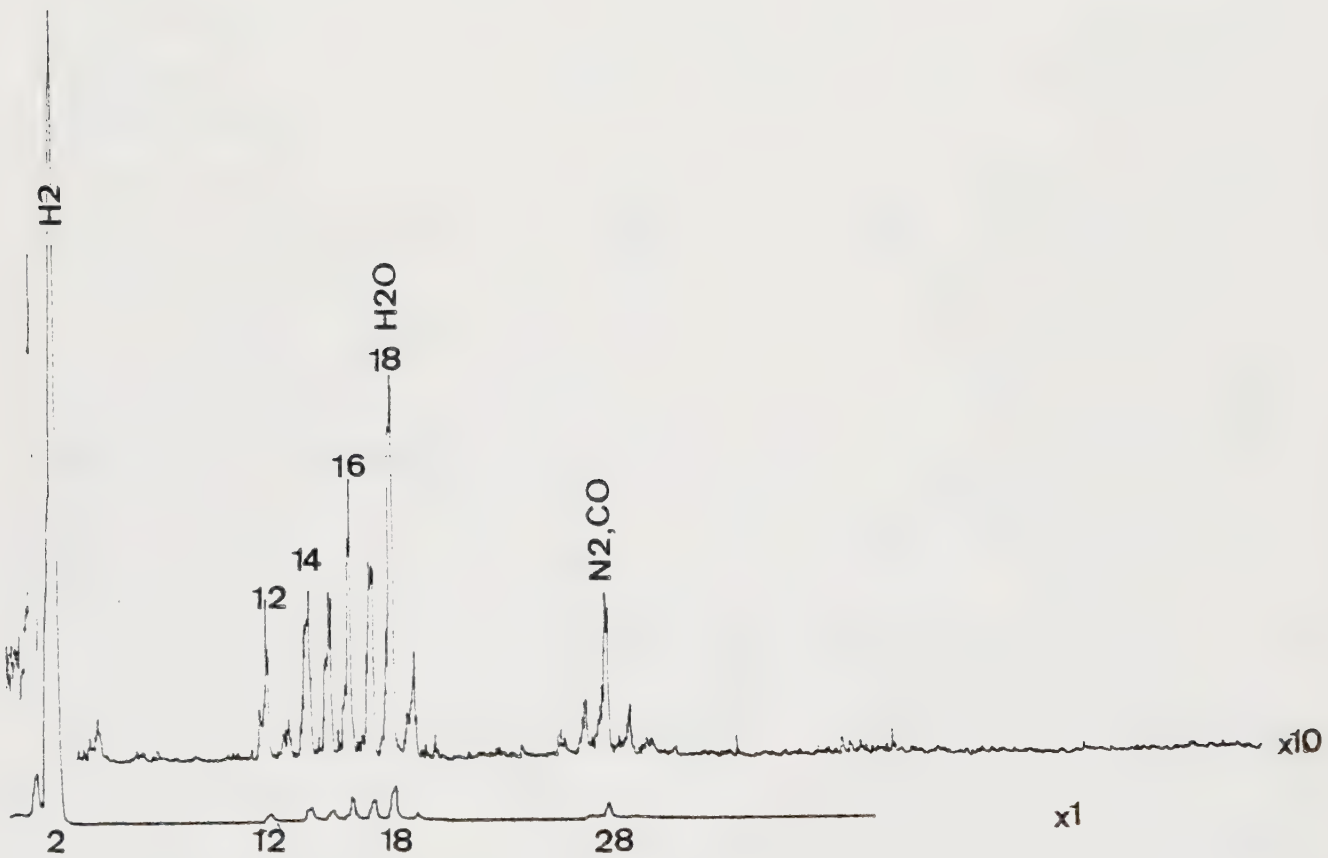


Figure 13 a - Vide de base de la chambre de caractérisation 1 10^{-10} Torr spectrographie de masse relevée à une pression de 8 10^{-10}.Torr

.../...

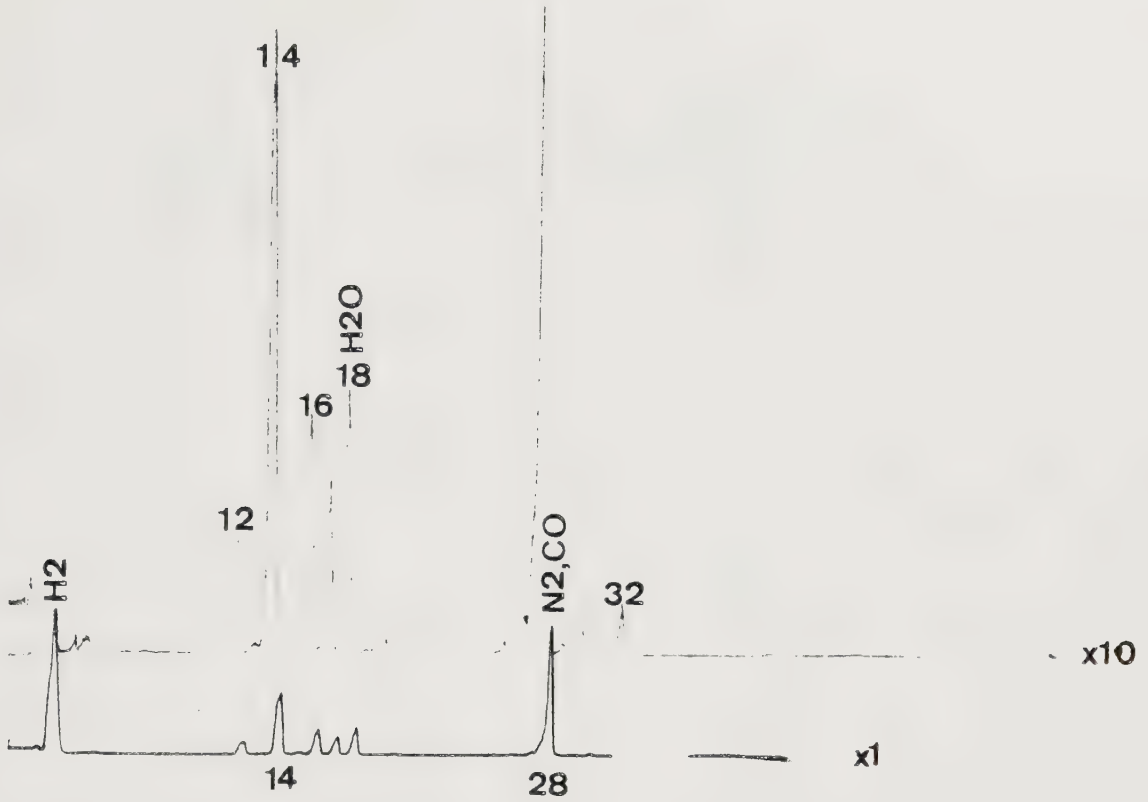


Figure 13 b - Vide de base de la chambre de réaction 7 10^{-9} Torr : spectrographie de masse relevée à une pression de 2 10^{-8} Torr

2.2. - La chambre de réaction

Dans cette chambre peut être réalisée l'exposition d'un échantillon à un plasma de type multipolaire.

Le multipole : créer un plasma multipolaire, c'est associer un confinement magnétique à une décharge à cathode chaude ("63"), ("64").

Un filament polarisé négativement (-75 V) par rapport à la masse et chauffé (env. 2000 °C) émet des électrons. Ceux-ci ionisent les molécules de gaz environnantes. La présence du confinement magnétique permet la création d'un plasma dense en augmentant le parcours des électrons avant un choc sur une paroi et donc la probabilité qu'ils ont d'ioniser un atome. Le confinement magnétique consiste en une série de barres aimantées orientées successivement N,S,N,S ...

.../...

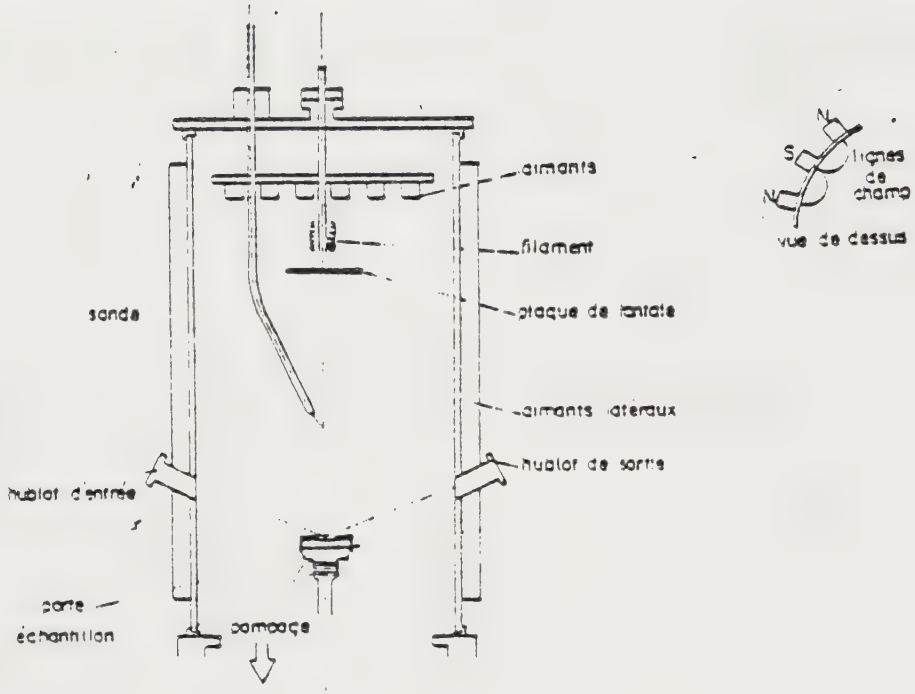


Figure 14 - Principe du multipole

Le plasma multipolaire permet d'atteindre des densités de plasma de quelques $10^{10} cm^{-3}$ pour des pressions de l'ordre de 10^{-3} Torr. Il présente l'avantage d'être constitué d'espèces relativement peu énergétiques, d'où une minimisation de l'effet mécanique du plasma au profit d'effets chimiques. La température

d'environ 20 eV. On peut ainsi espérer a priori une beaucoup plus faible dégradation de l'état de surface d'un échantillon que dans le cas de traitements avec d'autres types de plasmas (plasma radiofréquence, plasma diode).

Toutefois cette sonde n'a pu être utilisée régulièrement car lorsqu'une sonde était exposée à une ambiance de plasma de dépôt (silane + azote) il se formait un film isolant sur le fil de tungstène: La chute de tension dans l'isolant interdisait alors l'interprétation des caractéristiques relevées et nécessitait le remplacement de la sonde.

Par ailleurs, conscients des risques de modifications des paramètres du plasma à la suite de la formation d'une couche diélectrique sur les parois, nous avons limité autant que possible les dépôts, ne les réalisant que pour les échantillons dont nous voulions préserver l'interface. De plus, nous avons procédé à plusieurs reprises à la remise à nu de l'acier à l'intérieur de la cloche.

2.2.1. - Description de la chambre de réaction

La chambre de réaction est constituée d'un cylindre horizontal en acier inoxydable de 150 mm de diamètre.

A une extrémité une vanne et un transfert permettent la communication avec la chambre de caractérisation. A l'autre, une seconde canne de transfert permet de venir chercher l'échantillon en position extrême de la première et de venir l'apporter en regard des hublots d'ellipsométrie. Le piquage principal est un puits vertical de diamètre 150 mm, conduisant vers les pompes. Les quantités importantes de gaz mises en jeu lors des plasmas (pression de l'ordre de 10^{-3}) nécessitent un pompage ouvert. Celui-ci est assuré principalement par une pompe à diffusion d'huile associée à un piège froid à l'azote liquide de grande capacité spécialement conçu pour une compatibilité ultravide. Grâce à ce type de pompage dans notre installation, un vide de base compris entre le bas de gamme 10^{-8} Torr et le haut de gamme 10^{-9} Torr était couramment atteint. Le vide de base était certainement limité par la pollution due à l'absence de sas d'introduction, les échantillons étant montés directement sur le second transfert après remise à la pression atmosphérique de la chambre.

.../...

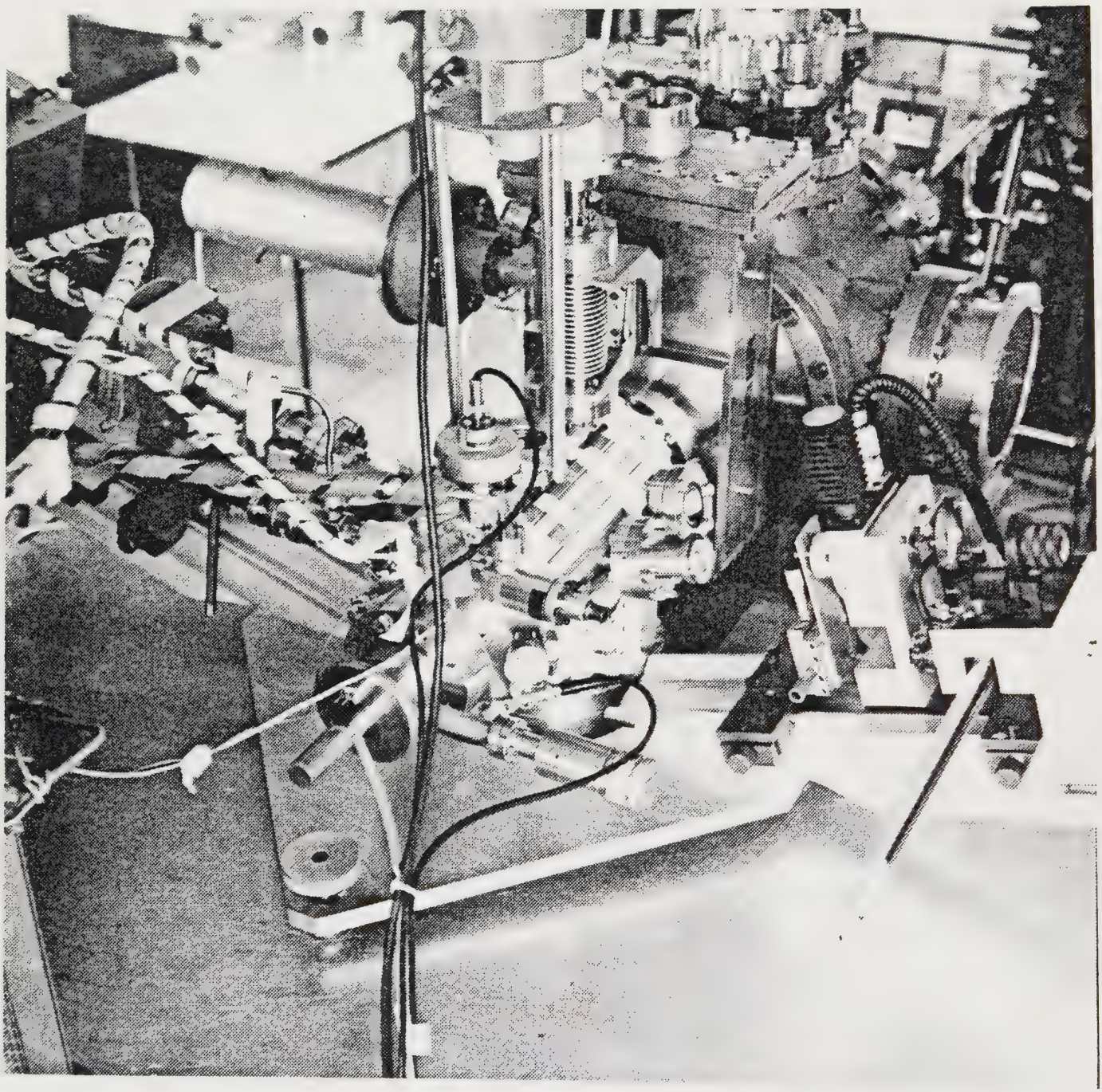


Figure 15 - Photographie de la chambre multipolaire

Par contre, la redescente en vide à partir de la pression de travail atteinte en plasma (5 10^{-3} Torr) jusque dans la gamme 10^{-8} Torr est très rapide (moins de deux minutes), ce qui est particulièrement utile pour figer rapidement l'état des surfaces après traitement.

.../...

Une vanne tiroir permet d'isoler le piège et la pompe à diffusion de la chambre, en particulier lors des remises à la pression atmosphérique. Nous avons de plus monté une pompe turbomoléculaire en parallèle avec la pompe à diffusion pour assurer le pompage dans certaines conditions en particulier pour la remise sous vide après introduction. Cette pompe assure un vide de base du même ordre mais avec une vitesse de pompage beaucoup plus faible, surtout en-dessous de 10^{-5} Torr. Elle était donc assistée dès que possible par la pompe à diffusion.

2.2.2. - Introduction de gaz. Mesure de débit et de pression

Puisque nous parlons de pompage des gaz sans doute est-il à-propos d'expliquer leur origine.

Tous les gaz utilisés proviennent de bouteilles de haute pureté (N2 N60 Air Liquide, H2 pureté recherche Mathesson, NH3 N45 et SiH_4 dilué à 10 % dans de l'hydrogène Air Liquide).* Trois voies d'introduction ont été réalisées en tube inox de 6x4, les connections étant assurées par un système de férules en acier inoxydable (Swagelock). Ces voies se réunissent au niveau du bâti et une seule buse dirige le jet de gaz vers l'échantillon. Chacune des voies correspond à un type de gaz (hydrogène pour l'une, ammoniac dans une première série d'expériences puis par la suite azote pour la seconde, silane pour la troisième).

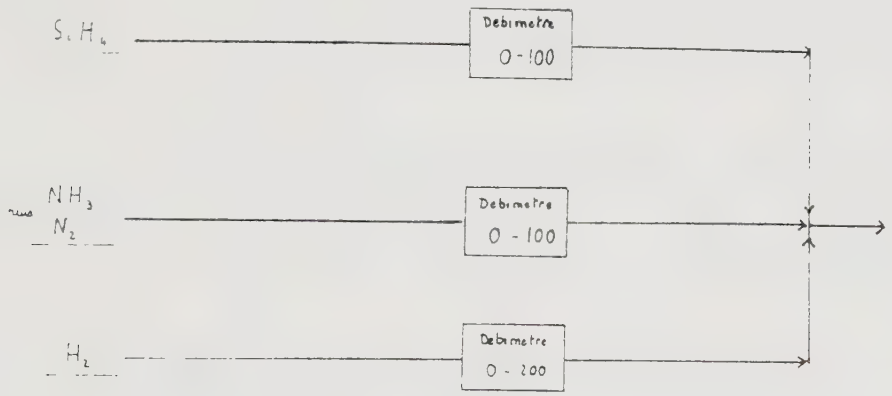


Figure 16 - Canalisations d'introduction de gaz

* N60 et N45 indiquent la pureté du gaz : le premier chiffre après le N donne le nombre de 9 sans la composition du gae en %, le chiffre suivant donne le premier chiffre après le dernier 9. Ainsi N65 = 99,995 %.

.../...

Mesure des débits : leur ordre de grandeur est de 1 à 50 s ccm [a]. Nous disposions initialement de deux débitmètres massiques 0-100 modèle 5858 de marque Brooks et d'un débitmètre massique 0-200 modèle 5815 de même marque.

Des doutes sur la fiabilité des mesures de débit nous ont conduits à procéder à l'étalonnage de ces débitmètres.

Nous avons donc mesuré la vitesse de remplissage d'une éprouvette graduée renversée sur une cuve à eau et comparé ces mesures à l'indication des débitmètres.

Les modèles 5858 sont apparus particulièrement fiables. La reproductibilité et la précision étaient telles qu'on peut estimer qu'un débitmètre 5858 convenablement réglé (en fonction de la nature du gaz et de sa pression amont), donne sur l'ensemble de la gamme une indication de débit dont l'écart avec le débit réel ne dépasse jamais 0,5sccm.

Par contre, nous avons dû renoncer à utiliser le débitmètre modèle 5815 dont l'indication présentait un caractère pseudo aléatoire. Ce qui nous a parfois amené à estimer les débits à partir des pressions, en particulier après qu'une fuite se soit déclarée au niveau des passages de fil chaud sur l'un des débitmètres 5858, nous privant d'une mesure de débit. Pour cela, nous avions, et avons, établi à plusieurs reprises des courbes d'étalonnage du couple (débit, pression). La dispersion assez importante sur les points donne une valeur toute relative aux débits ainsi estimés. Dans le texte lorsqu'un débit a été estimé et non mesuré, il est suivi d'une astérisque (*) pour l'indiquer.

Cette courbe débit pression est reproduite ci-après, ainsi qu'un nombre significatif de points mesurés (avec en particulier la totalité des points les plus dispersés par rapport à la courbe).

.../...

[a] 1 sccm = 1cm³ par minute dans les conditions standard.

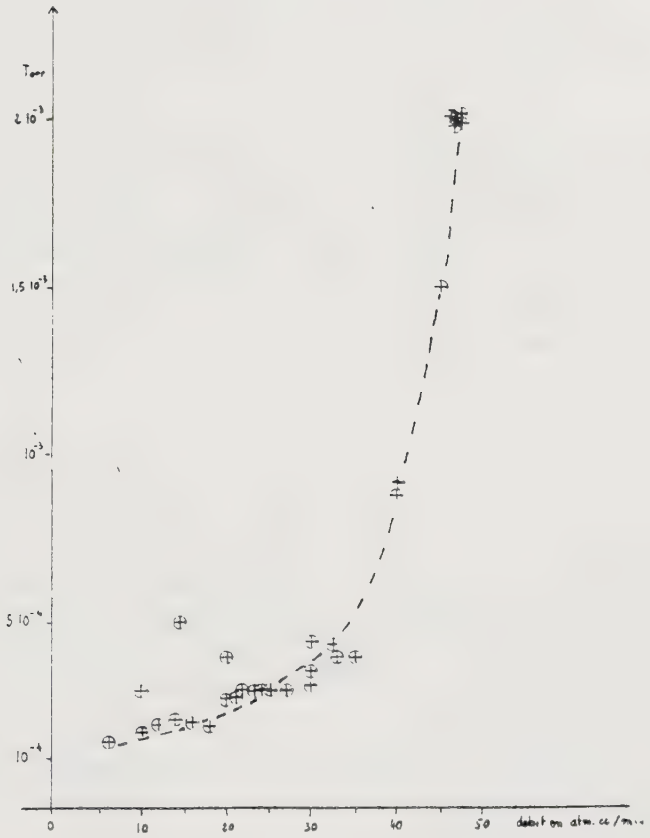


Figure 17 - pression en fonction du débit de gaz (H2)

Les pressions sont mesurées par trois types de jauges.

- jauge primaire de type Pirani dans la gamme (100 Torr , 10^{-3} Torr)
- jauge de Penning (ionisation à cathode froide) dans la gamme (5 10^{-3} Torr, 5 10^{-8} Torr).
- jauge ionique (ionisation à cathode chaude) dans la gamme (10^{-4} Torr, 10^{-10} Torr).

La jauge de Penning est située au-dessus de l'échantillon, par contre les jauges primaires et ioniques sont dans le puits de pompage.

.../...

Compte tenu de cette différence de position nous avons constaté un accord correct entre les différentes jauges dans leurs plages de recouvrement.

2.2.3. - Les transferts et le porte-échantillon

Le bâti est muni de deux transferts. L'un permet à l'échantillon soit d'être présenté aux moyens de caractérisations (Auger, RHEED), soit d'être déposé sur un support intermédiaire dans la chambre de réaction. L'autre reprend l'échantillon sur ce support et l'apporte en regard des hublots d'ellipsométrie.

Faisons deux remarques sur la conception d'ensemble.

1. - Le support intermédiaire a été imposé par la nécessité de rattraper les décalages éventuels dûs, entre autres à la flexion de la canne du transfert 1 et au fait que le transfert 2 étant démonté pour introduire chaque échantillon, il n'était pas possible de garantir une remise en place absolument équivalente (en particulier pente due à un écrasement inégal du joint).

2. - L'existence de deux transferts (par rapport à un seul), faisait que dans l'une et l'autre des positions de caractérisation (Auger ou ellipsométrie), ces cannes de translation étaient repliées au maximum, d'où une meilleure tenue mécanique (vibrations minimisées).

Le second transfert n'a pas d'autre degré de liberté que la translation. Par contre le premier offre en plus une possibilité de rotation de l'échantillon suivant un axe vertical et d'inclinaison suivant un axe colinéaire à la translation.

La canne 2 est déplacée par un passage en rotation et un engrenage sous vide, la première est munie d'un long soufflet.

.../...

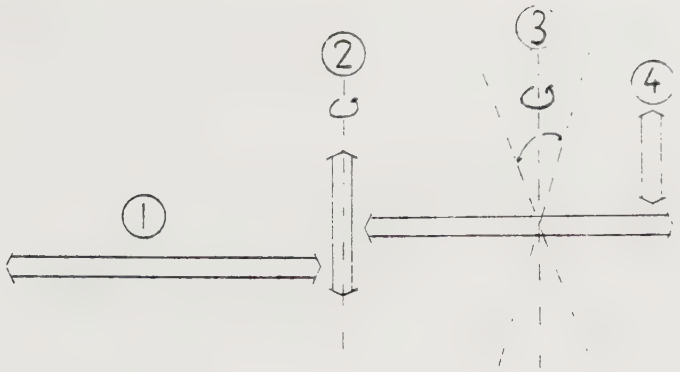


Figure 18 - Les degrés de liberté :
- 1 transfert côté plasma
- 2 translation-rotation du support intermédiaire
- 3 transfert côté caractérisations avec inclinaison et rotation
- 4 translation du CMA Auger

Le porte-échantillon : c'est le support solidaire de l'échantillon. Réalisé en molybdène il peut être schématisé par deux surfaces planes, reliées mécaniquement et isolées électriquement, distantes de 30 mm et larges de 9 mm. Entre ces deux surfaces une plaquette de silicium dopé N^+ ($2\ 10^{-18} cm^{-3}$) vient assurer la jonction électrique. Ainsi en faisant passer un courant dans cet échantillon de largeur 7 mm et d'épaisseur 500 microns, on obtient un chauffage par effet Joule qui permet d'atteindre 1200 °C pour 10 ampères. Ce chauffage est pratiquement homogène sur les 30 mm de longueur de l'échantillon si les barrettes de fixation ont été convenablement mises en place. De plus le dégazage du porte-échantillon est minimisé et l'inertie thermique est très faible.

Aussi pour toutes les études sur silicium, l'échantillon a-t-il été taillé pour un chauffage direct. Pour les études sur arséniure de gallium, trois types de substrats ont été utilisés.

Soit un substrat dopé $N^+(10^{18} cm^{-3})$. Il a alors été possible de faire un chauffage direct. Mais on a aussi utilisé des substrats semi-isolants ou dopés n massif ($2\ 10^{17} cm^{-3}$) ou encore trop petits pour lesquels le recours à une sole était indispensable.

.../...

Dans ce cas, l'échantillon a donc été placé sur une sole silicium. Deux grandes voies de fixation s'offraient alors: collage ou tenue mécanique.

Collage. Trois types de "colles" sont couramment employées : la laque à l'argent qui présente un fort dégazage, le collage à l'indium où il y a fréquemment migration d'indium sur la surface de l'échantillon, le collage au gallium qui ne tient qu'à température très proche de l'ambiante (liquéfaction du gallium).

Aucune de ces méthodes n'étant satisfaisante, nous avons préféré la tenue mécanique (maintien par une patte de molybdène). L'avantage majeur de cette méthode étant l'absence de risque de voir le produit de collage intervenir dans la chimie des réactions. L'inconvénient étant le danger de mauvais contact thermique entre la sole et l'échantillon. La température de l'échantillon est mesurée directement par un pyromètre optique (longueur d'onde de mesure 2,2 microns). Pour les échantillons de GaAs fortement dopés la température mesurée est celle de l'échantillon. Dans le cas des échantillons faiblement dopés, on mesure la température de la sole silicium à travers l'échantillon. Mais même dans ce cas notre mesure de température doit être proche de la température réelle de l'échantillon car les pressions de gaz lors des plasmas (quelques 10^{-3} Torr) assurent une conduction thermique. Il nous a donc semblé que le mauvais contact thermique n'était pas un handicap insurmontable.

Le porte-échantillon peut soit venir s'engager sur les deux doigts de l'extrémité de la canne de transfert 2, soit se poser, tenu par les ressorts sur la canne 1. On n'a pas représenté le support intermédiaire dont le rôle est de permettre le passage d'une canne à l'autre en venant prendre le porte-échantillon par dessous.(voir figure 19).

Des passages de courant ont été prévus de façon à permettre le chauffage de l'échantillon sur l'une ou l'autre canne. Dans les deux positions l'échantillon est isolé par rapport à la masse, ce qui a permis de réaliser les expositions plasma en laissant l'échantillon s'établir au potentiel flottant (l'échantillon isolé se place à un potentiel tel que

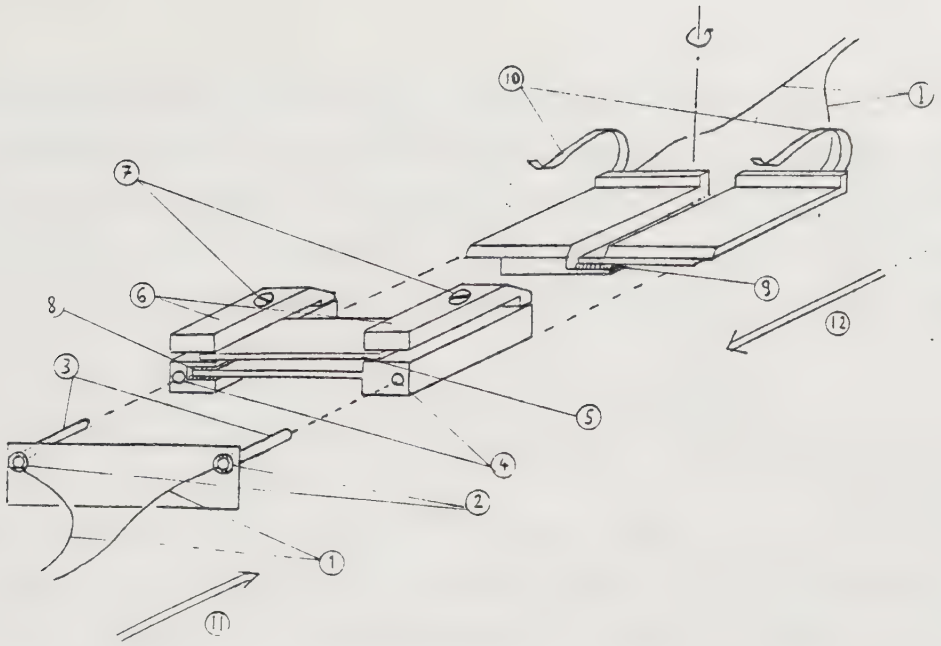


Figure 19 - Schéma du porte échantillon :

1 - passages de courant
2 - alumines
3 - doigts
4 - logement des doigts
5 - silicium
6 - barrettes de contact
7 - vis de serrage des barrettes
8 - feuille de mica isolante
9 - alumine
10 - ressorts
11 - transfert vers le plasma (n° 2)
12 - transfert caractérisation(n° 1)

le courant électronique est compensé par le courant ionique, ceux-ci étant tout deux faibles (microampères). L'échauffement par bombardement électronique de la surface est donc faible . Pendant un plasma la température monte de 10 à 20°C principalement par le rayonnement du filament émetteur d'électrons).

Il nous reste maintenant à aborder la présentation du troisième grand moyen de caractérisation in situ disponible sur ce bâti : l'ellipsométrie spectroscopique.

2.2.4. - L'ellipsométrie spectroscopique (réf. "65, 66, 67").

C'est un moyen de caractérisation optique non destructif des matériaux. Les mesures ne sont pas perturbées par la présence de gaz d'où la possibilité de l'utiliser pour le suivi de réactions au cours des plasmas.

.../...

Il est relativement fréquent de voir des ellipsomètres à longueur d'onde fixe utilisés in situ. Par contre, des possibilités spectroscopiques in situ sont plus rares. Or à longueur d'onde fixe l'état initial de la surface est caractérisé par un couple d'angles. Cette information relativement pauvre est souvent difficile à interpréter.

Se donner la possibilité de faire varier la longueur d'onde de la lumière (utilisation spectroscopique) permet de multiplier considérablement l'information et de disposer d'un puissant moyen de caractérisation, surtout lorsqu'il est couplé à une certaine connaissance de la chimie et de la rugosité de la surface. D'autre part, il reste possible de suivre l'évolution d'une surface, par exemple sous l'influence d'un plasma et ceci en regardant la variation des angles ellipsométriques, à une énergie donnée, en fonction du temps (utilisation cinétique).

2.2.4.1. - L'appareillage

Un ellipsomètre mesure la modification d'état de polarisation de la lumière due à la réflection sur l'échantillon.

Dans sa version spectroscopique, un ellipsomètre se compose d'une source lumineuse, d'un monochromateur, d'un système de modulation de la polarisation et d'un système de détection.

Composons logiquement un ellipsomètre spectroscopique, en partant de la détection.

Le système de détection sera un photomultiplicateur. Pour ne pas le saturer il ne doit voir que la longueur d'onde sélectionnée. Il ne faut donc pas de lumière parasite entre le photomultiplicateur et le monochromateur. En présence de lumière ambiante, il devient nécessaire d'accoler le photomultiplicateur et le monochromateur. Ce qui veut dire qu'il faudra sélectionner la longueur d'onde après la réflection. Ce sera un monochromateur à réseaux, mais sa transmission dépend de la polarisation. La polarisation doit donc être fixée. Plaçons donc un polariseur fixe, que nous appellerons analyseur. L'analyse des effets de la

.../...

réflection sur l'échantillon ne peut donc se faire que par une modulation de la lumière incidente. Des méthodes de modulation de la polarisation de la lumière reposant sur des principes électrooptiques peuvent être employées. Mais le système le plus simple est l'utilisation de polariseurs Glan-Thompson tournants (inconvénient risque de déviation du faisceau si les prismes ne sont pas bien parallèles). Nous avons donc construit logiquement la séquence suivante : Photomultiplicateur-monochromateur-analyseur-échantillon-polariseur tournant. Il nous faut encore ajouter une source lumineuse (lampe à spectre plat (xenon). Un obturateur permet de s'affranchir de la lumière ambiante par soustraction. Grâce à une lentille convergente tout le signal est collecté dans le monochromateur. Un filtre sépare les faibles énergies de leurs harmoniques avant le monochromateur à réseaux. L'angle d'incidence est défini par deux diaphragmes situés avant et après la réflection sur l'échantillon. La plage de mesures sera déterminée pour l'énergie maximale par le seuil d'absorption de la calcite (5,4 eV) des polariseurs Glan-Thompson, pour sa valeur minimale par les possibilités du monochromateur.

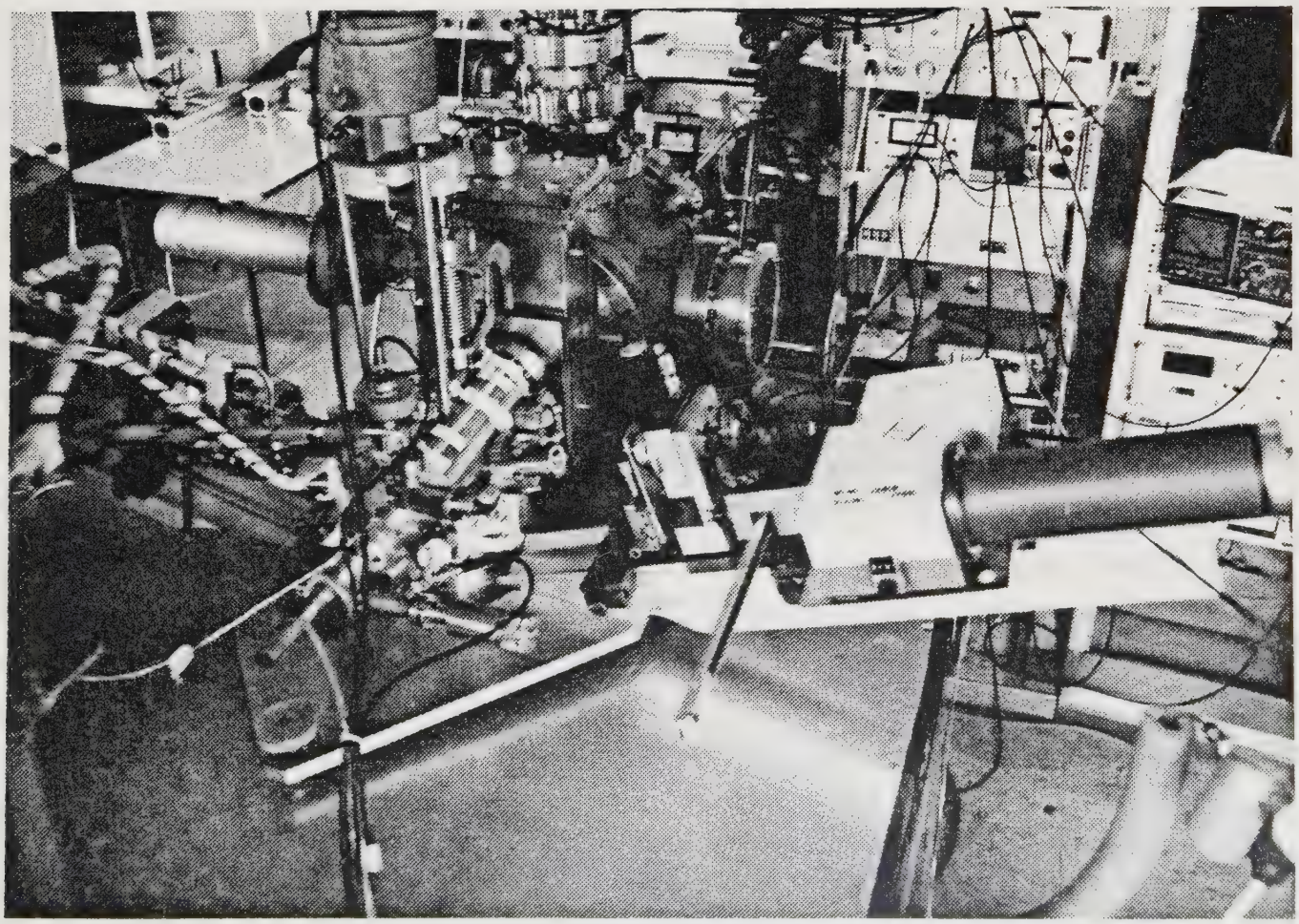


Figure 20 - Vue de l'ellipsomètre spectroscopique in situ

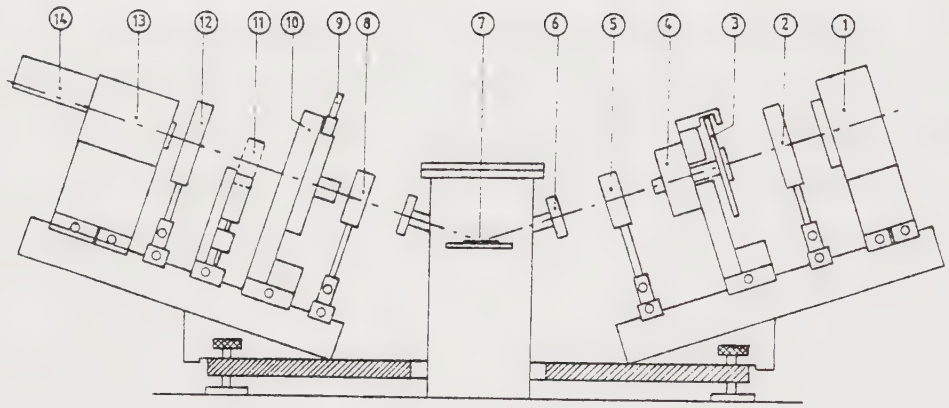


Figure 21 - Ellipsomètre spectroscopique :

1 - lampe xénon	2 - obturateur
3 - codeur optique	4 - polariseur tournant
5 - diaphragme	6 - hublots
7 - échantillon	8 - diaphragme
9 - moteur pas à pas	10 - analyseur
11 - filtre	12 - lentille
13 - monochromateur	14 - photomultiplicateur

Deux points importants restent à discuter.

1)- Les hublots : interposés sur le chemin optique entre le polariseur tournant et l'analyseur, ils ne doivent pas introduire de changement dans l'état de polarisation de la lumière.

Par conséquent, ils doivent être attaqués en incidence normale. Les coefficients R_p et R_s (coefficients de réflection pour une polarisation respectivement parallèle et perpendiculaire (senkrecht) à la surface)étant non seulement égaux mais de dérivées égales à l'angle d'incidence 0, un écart à la normale induira un effet du second ordre.

Mais surtout les hublots doivent être non contraints. Deux causes de contraintes ont été observées.

.../...

a)- Soudure verre-métal du hublot sur une bride

Pour nous affranchir de ce problème nous avons utilisé un procédé spécial de soudure mis au point au L.E.P. (thermo-compression avec un choix particulier de la chaîne assurant la liaison verre-Dilver P). Cette méthode nous a permis le montage sur une bride d'un hublot d'ultrasil sans contrainte. Nous avons vérifié l'absence d'effet polarisateur avant montage.

b) - Contraintes sous serrage

Pour permettre une relaxation des contraintes crées au niveau du plan de serrage, nous avons repoussé le hublot à une distance de 50 mm grâce à un col soudé en acier inoxydable.

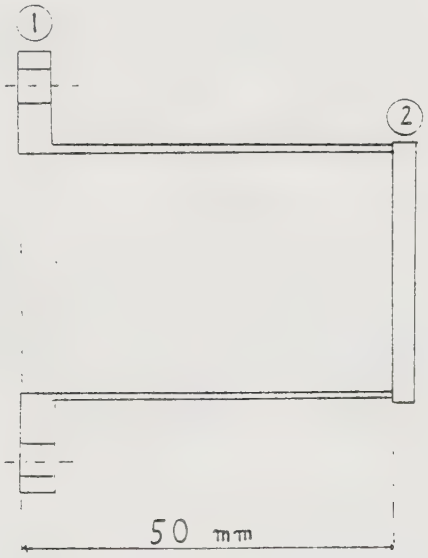


Figure 22 - hublot : 1 plan de serrage de la bride
2 hublot en ultrasil

Ainsi, nous pensons pouvoir affirmer que les hublots utilisés ne présentaient pas de polarisation résiduelle.

2) - L'alignement : le problème consiste à aligner l'ellipsomètre et l'échantillon après chaque transfert. Nous n'étions pas tentés de jouer sur l'échantillon puisque nous ne disposons que d'un degré

.../...

de liberté de translation. C'est donc l'ensemble de l'ellipsomètre qui était ajusté par rapport à l'échantillon. Les deux bancs optiques sont fixés sur une plaque munie de trois pieds et le réglage consistait donc à jouer sur la position et l'orientation de la plaque par variation de hauteur des pieds.

Critère d'alignement : posons tout d'abord quelques définitions.

R_p coefficient de réflection sur une surface pour une lumière incidente polarisée parallèlement à la surface de l'échantillon ;

R_s idem pour une polarisation perpendiculaire.

ro rapport complexe de R_p sur R_s

P_{si} défini par ro = tan(psi) exp(idelta)

delta défini par la même formule.

A angle de l'analyseur par rapport au plan d'incidence défini par la lumière incidente et la normale à l'échantillon.

P angle du polariseur par rapport au plan d'incidence.

Ces définitions étant posées, on peut calculer l'intensité transmise et convertie en courant à la sortie du photomultiplicateur. Pour un calcul explicite, le lecteur se reportera aux références ci-après : ("65" , "67").

$$I = 1 + \alpha * Cos(2*P) + \beta * Sin(2*P)$$

$$I = 1 + [(Tg^2(\Psi) - Tg^2(A)) / (Tg^2(\Psi) + Tg^2(A))] * Cos(2*P) + [2*Tg(\Psi)*Tg(A)*Cos(\Delta) / (Tg^2(\Psi) + Tg^2(A))] * Sin(2*P)$$

$$\alpha = (Tg^2(\Psi) - Tg^2(A)) / (Tg^2(\Psi) + Tg^2(A))$$

$$\beta = 2*Tg(\Psi)*Tg(A)*Cos(\Delta) / (Tg^2(\Psi) + Tg^2(A))$$

$$P = \omega * t + Po$$

Figure 23 - Equation (1) : I intensité lumineuse détectée

Posant AC la partie alternative du signal, DC la partie continue de ce signal, neta l'atténuation relative de AC par rapport à DC par l'électronique de traitement (amplification et filtrage du signal).

.../...

Définissons R par $R = 1-(ACM/DCM)^2$ où ACM et DCM sont les parties alternatives et continues après traitement. ACM/DCM = neta*(AC/DC).R est appelé le résiduel.

R doit être égal si l'alignement est parfait à $1-neta^2 *(alpha^2 +beta^2)$ ou alpha et beta sont donnés par (1) (I proportionnel à 1+alpha*cos(2*P)+beta*sin(2*P).

R est une fonction de neta, de psi, de delta et de A. Pour une électronique donnée, neta dépend de la vitesse de rotation du polariseur. psi et delta dépendent de l'échantillon. Toutefois, si on considère R comme une fonction de A pour A variant entre 0 et 360 °C, on obtient une courbe dont l'allure générale ne dépend pas de la surface. L'état de la surface, donc les valeurs de psi et delta joue sur la position et la hauteur des pics et non sur leur symétrie. En comparant la forme de R mesuré avec celle de la courbe théorique, on dispose donc d'un critère d'alignement.

Ci-dessous sont représentées deux courbes de résiduels (R) expérimentales et les courbes théoriques correspondantes, l'une au cas d'un échantillon de silicium, l'autre à un échantillon d'arséniure de gallium. On voit que l'accord est satisfaisant. Il y a cependant certains écarts entre l'expérience et la théorie qui peuvent s'expliquer soit par un défaut d'alignement soit par une polarisation parasite (lampe, hublot ...).

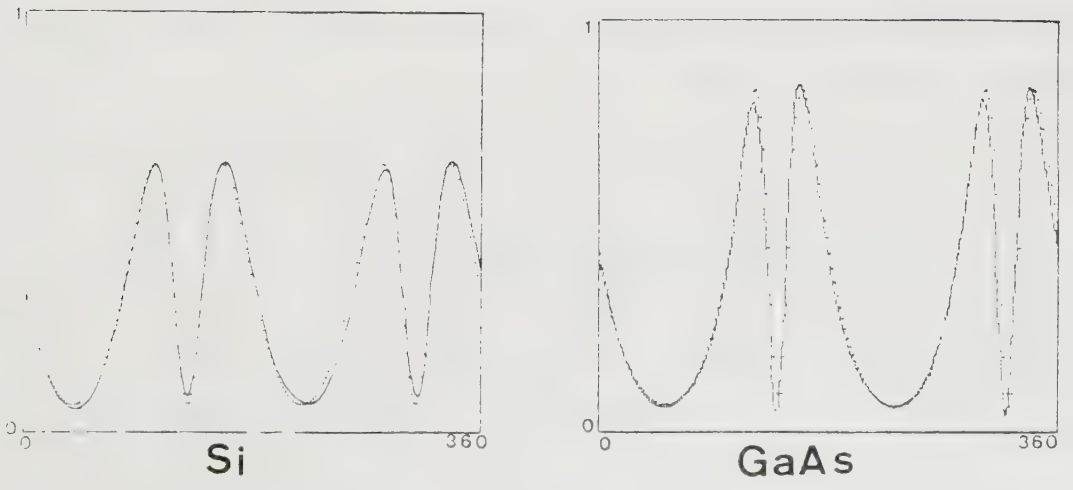


Figure 24 - Superposition du résiduel expérimental et de sa forme théorique pour un échantillon de silicium et un échantillon de GaAs.
- résiduel expérimental - courbe théorique

Mais il faut être conscient de l'extrême sensibilité de ce critère d'alignement. Un accord de ce type est comparable à ceux obtenus avec un ellipsomètre spectroscopique "sur table". On peut donc considérer qu'il y a là une preuve supplémentaire de la possibilité d'obtenir des mesures ellipsométriques fiables malgré les difficultés imposées par l'utilisation in situ (hublot, alignement ...).

Modélisation des mesures expérimentales : la théorie a été déjà largement développée par ailleurs ("65", "66", "67"), le lecteur pourra se reporter à ces références.

Retenons simplement que l'ellipsométrie est une méthode optique qui mesure le rapport des coefficients de réflection d'une lumière polarisée perpendiculairement et parallèlement à la surface d'un échantillon. Expérimentalement, on accède aux coefficients tan(psi) et cos(delta)(d'après les définitions ci-dessus). Les angles psi et delta dépendent de l'énergie et de l'angle d'incidence du faisceau lumineux, et de la structure du matériau caractérisépar diverses couches d'épaisseur et de fonction diélectrique données. La sensibilité de la méthode à des couches fines est très bonne (par exemple 1 Å de diélectrique sur une surface de GaAs induit une variation d'angle delta de 0,6° pour une énergie de la lumière de 4 eV). Or, dans notre cas, la sensibilité sur les variations d'angle est de l'ordre de 0,2 degré.

Mais en règle générale, on ne peut inverser directement les relations liant psi, delta et la structure, et on doit procéder par comparaisons et minimisation d'écart entre un modèle proposé et les courbes expérimentales.

Deux points de la modélisation qui sont le choix de la fonction diélectrique d'un mélange de deux matériaux et l'influence d'inhomogénéitésd'épaisseur sont détaillés respectivement en annexes A et B.

.../...

On peut noter que la valeur de l'angle d'incidence (72.5 d) fixée mécaniquement a été déterminée à partir de mesures sur un échantillon oxydé de silicium, l'angle d'incidence étant le seul paramètre jouant nettement sur la valeur de tan psi aux basses énergies. Cette méthode permet de connaître l'angle d'incidence à 0,1 degré près. Cette précision ne saurait être dépassée, car l'angle d'incidence est fixé par des diaphragmes dont l'ouverture détermine un angle solide sous lequel on voit l'échantillon de cet ordre de grandeur.

2.3. - Procédure expérimentale. Les précautions générales

2.3.1. - Nettoyage chimique des échantillons

Les échantillons subissent avant introduction un nettoyage chimique. Les échantillons de GaAs et de silicium ont d'abord été dégraissés.

La surface des échantillons de GaAs à ensuite été désoxydée.

2.3.1.1. - Le dégraissage

Le cycle suivant a été utilisé 10 mn alcool éthylique bouillant, séchage, 10 mn trichloréthylène bouillant, séchage, 10mn acétone bouillant, séchage, rinçage à l'eau désionisée, séchage.

2.3.1.2. - Décapage de l'oxyde natif

Divers traitements ont été essayés :

Attaque par 20 $H_2SO_4/H_2O/H_2O_2$ - Un mélange d'acide sulfurique d'eau désionisée et d'eau oxygénée dans les proportions 20/1/1/ permet une attaque du GaAs suivant un processus d'oxydation, dissolution dans l'acide de l'oxyde sitôt celui-ci formé. Mais le rinçage est délicat car le contact de l'acide sulfurique et de l'eau étant exothermique il y a risque d'échauffement et de dégradation de la surface (nécessité de faire l'attaque-rinçage goutte par goutte sur une tournette).

Attaque par 20 $H_3PO_4/H_2O/H_2O_2$ - H_3PO_4 n'induit pas de réaction exothermique. Mais l'aspect optique des échantillons ainsi traités n'est pas très bon (piquetage à l'échelle du millimètre, peut être dû à une inhomogénéité causée par la moindre viscosité de H_3PO_4).

.../...

Acide chlorhydrique : la plupart des échantillons ont donc été traités par un simple trempage dans l'acide chlorhydrique (dissolution de l'oxyde natif).

Tous les échantillons ont été rincés dans l'eau désionisée après traitement puis introduits.

On peut considérer que le délai entre la fin du séchage et le moment où l'échantillon est exposé à une pression inférieure à 10^{-3} Torr est de l'ordre de 10 à 15 minutes (séchage-montage-pompage). Malgré les précautions pour maintenir l'échantillon sous atmosphère d'azote ou d'argon, il y a toujours réoxydation.

A quelques exceptions près, il y a aussi toujours eu une contamination carbonée. Ceci n'est pas inévitable. La mise au point de méthodes de nettoyage évitant cette réapparition du carbone en vue de la croissance MBE en atteste. Toutefois, ces méthodes restent d'une mise en oeuvre longue et délicate sans assurer une parfaite reproductibilité des résultats.

Nous reportons ici les résultats de spectroscopie d'électrons Auger sur les échantillons après introduction.

	HCl	20/1/1 (H2SO4)	20/1/1 (H3PO4)
C/Ga	0.1 A 0.5	0.1 A 0.3	0.1 A 0.8
O/Ga	1 A 2	1 A 2	0.9 A 1.5
As/Ga	0.8 A 0.9	0.7 A 1	0.9 A 1.1

Figure 25 - Tableau comparatif des chimies de surface d'échantillons de GaAs : on a reporté le rapport des hauteurs de pic Auger observées par rapport au pic gallium.

.../...

Contrairement aux conclusions de Chang et al. un traitement à l'acide chlorhydrique ne semble pas conduire à une augmentation importante du pic carbone ("68").

Une à deux heures après introduction dans la chambre plasma, l'échantillon pouvait être transféré dans la chambre de caractérisation.

Généralement, l'enceinte de traitement était alors étuvée à 150 °C ou au minimum laissée en pompage avec le filament de plasma chaud, et ceci pendant une nuit.

La première étape le lendemain, était un plasma d'hydrogène afin de décaper une éventuelle contamination encore présente. Ce n'est qu'ensuite que l'échantillon était retransféré dans la chambre de traitement et que l'expérience pouvait commencer.

III - LA FACE (1,1,1) DU SILICIUM EXPOSEE A DIVERS PLASMAS

Ces expériences ont représenté une étude préliminaire. Le silicium est un corps monoatomique et a déjà fait l'objet de nombreuses investigations. Il représente donc un bon test de l'action des divers plasmas entrant dans le cadre de notre étude. Nous pouvons penser tirer de cette première étape des enseignements applicables au cas a priori plus complexe de l'arséniure de gallium. On retrouvera donc dans cette étude le plan général qui nous guide: Préparation de la surface (nettoyage) puis traitement de la surface (nitruration).

Le résultat des études qui ont été menées sur le dépôt de nitrure de silicium par plasma a été regroupé avec celui des dépôts postérieurs effectués sur substrat GaAs.

3.1. - Nettoyage de surface

3.1.1. - Nettoyage chimique

L'oxyde natif de certains échantillons a été dissous par trempage dans l'acide fluorhydrique. Mais ceci ne nous a pas conduit à des épaisseurs d'oxyde, une fois l'échantillon introduit, sensiblement

.../...

inférieures à celles observées sur des échantillons simplement dégaissés (25 Å). La plupart des échantillons a donc simplement été dégraissée suivant la procédure "le dégraissage". (paragraphe 2.3.1.1.).

3.1.2. - Le plasma d'hydrogène à froid

Sur une surface de silicium telle qu'elle se présente après introduction, un plasma d'hydrogène n'a pratiquement pas d'effet.

Si l'échantillon présente des traces de carbone détectables en spectrométrie Auger, on observe en ellipsométrie un très léger déplacement allant dans le sens d'une diminution d'épaisseur de diélectrique. Un nouveau spectre Auger montre la disparition de la contamination carbonée. La réduction maximale observée correspond à une diminution d'épaisseur de 8 Å.

Si par contre l'échantillon était exempt de carbone détectable en Auger, le point ellipsométrique est stable.

Des mesures en ellipsométrie spectroscopique avant et après plasma confirment que l'échantillon n'a pas été modifié.

Les mêmes résultats ont été obtenus pour un échantillon à 450 °C.

Nos expériences nous conduisent à dire que sur un échantillon de silicium recouvert d'oxyde natif et chauffé à une température inférieure ou égale à 450 °C, un plasma multipolaire d'hydrogène :

- fait disparaître (par rapport au bruit de fond) les traces de carbone éventuellement observées en Auger ;

- ne réduit pas l'oxyde de silicium.

On peut d'ailleurs opposer ces résultats avec des études utilisant d'autres types de plasma d'hydrogène. Il apparaît qu'un plasma microonde ou un plasma radiofréquence à couplage inductif gravent la silice

.../...

et le silicium (69). On peut supposer qu'il y a alors soit action mécanique soit formation d'autres espèces que dans le plasma multipolaire.

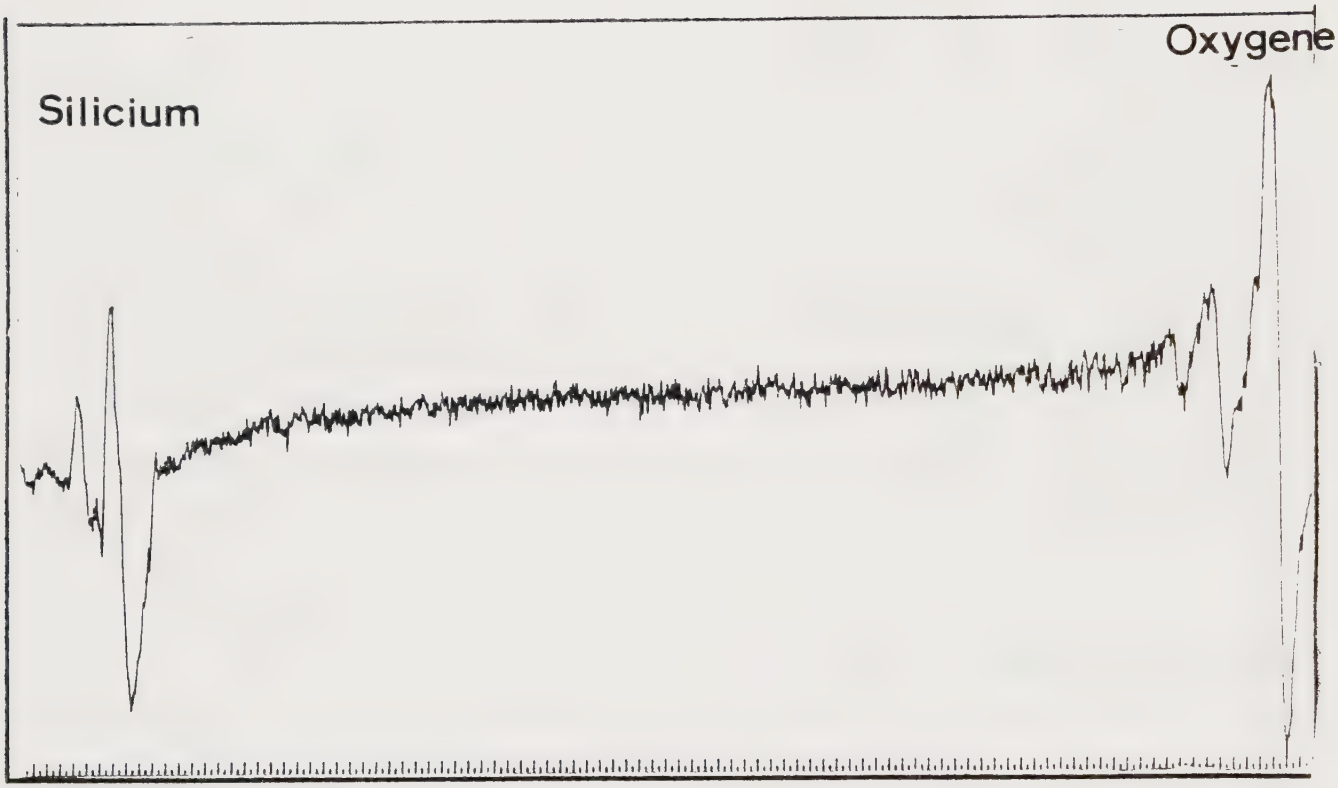


Figure 27 - Auger de la surface après plasma d'hydrogène.

Peut être pouvons-nous utiliser cet exemple simple pour nous familiariser avec l'exploitation des données ellipsométriques.

Ellipsométrie spectroscopique : sur une surface stable il est possible de mesurer la valeur du couple (tan(psi), cos(delta)) en fonction de l'énergie, l'appareillage permettant une fenêtre maximale de 1,6 à 5,4 eV. Il convient de comparer cette mesure qui n'est pas directement inversible à un modèle exprimé en fonction de paramètres physiquement significatifs (épaisseur, composition ...).

Dans le cas présent, il est naturel de supposer une couche d'oxyde natif sur du silicium cristallin. Pour les fonctions diélectriques du silicium et de la silice, on a utilisé des fonctions standards

.../...

et dont les références sont données en annexe A. Le seul paramètre est donc l'épaisseur de silice. Ci-dessous nous reportons une courbe expérimentale correspondant à un échantillon de silicium après plasma d'hydrogène, comparée à trois courbes théoriques correspondant à des épaisseurs d'oxyde de 15, 20 et 25 Å. Le meilleur accord est obtenu pour une épaisseur de 20 Å. On peut chiffrer cet accord au moyen d'une fonction d'erreur (racine carrée de la valeur moyenne du carré des écarts). Le minimum de la fonction d'erreur est marqué, (voir figure 31). On peut utiliser cette fonction comme paramètre à minimiser. Ce problème d'optimisation peut être résolu par des méthodes de régression linéaire, ce qui permet de déterminer très précisément les paramètres optimaux d'un modèle.

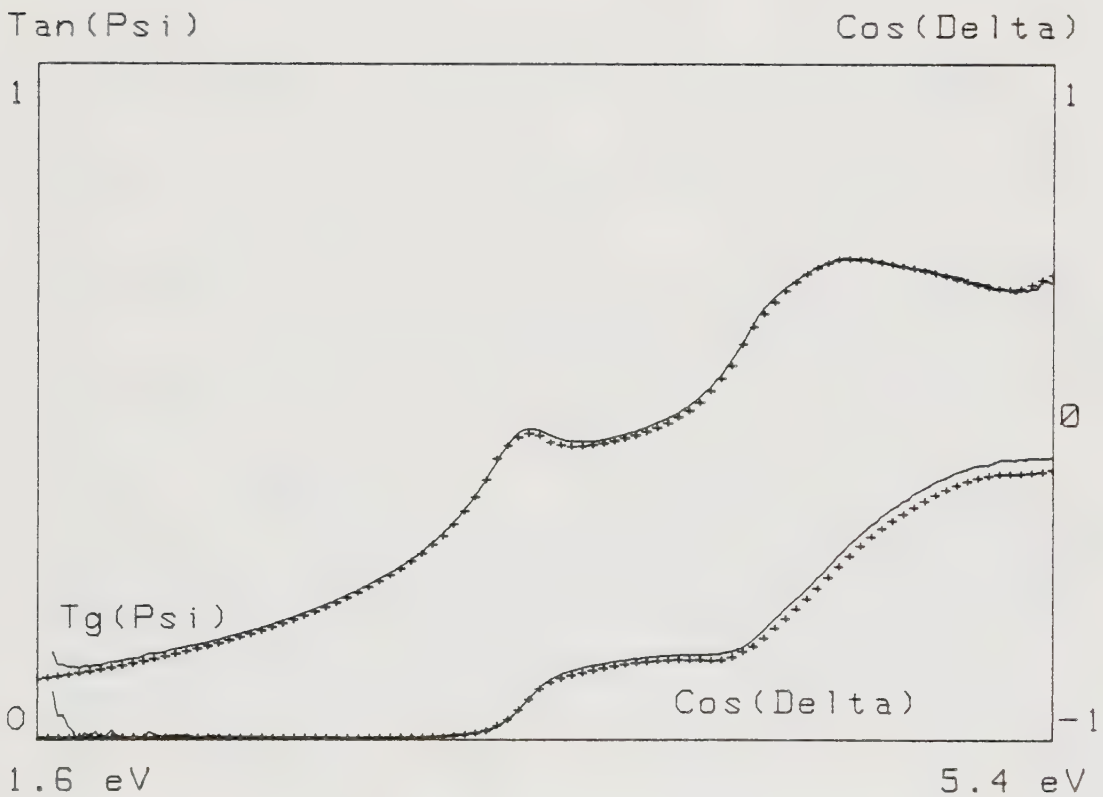


Figure 28 - Modèle 15 Å de SiO_2 sur du silicium.
(+) théorie
(-) expérience

.../...

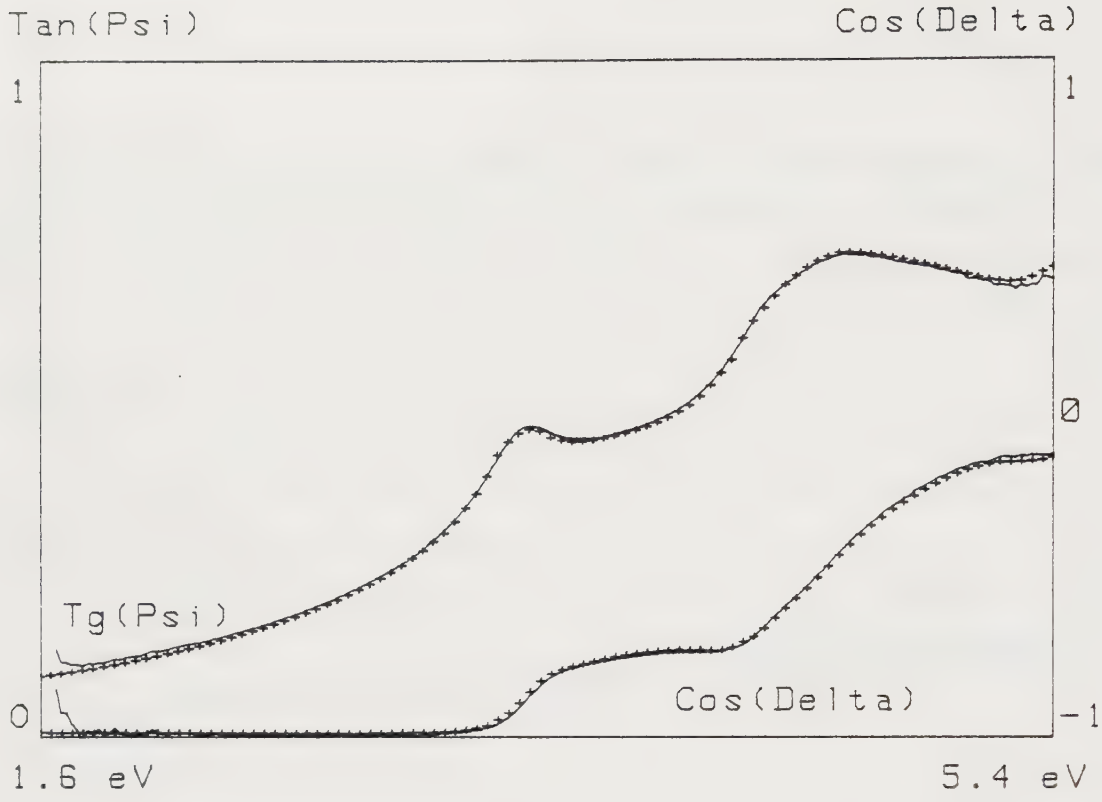


Figure 29 - Modèle 20 Å de SiO_2 sur du silicium (+) théorie (-) expérience

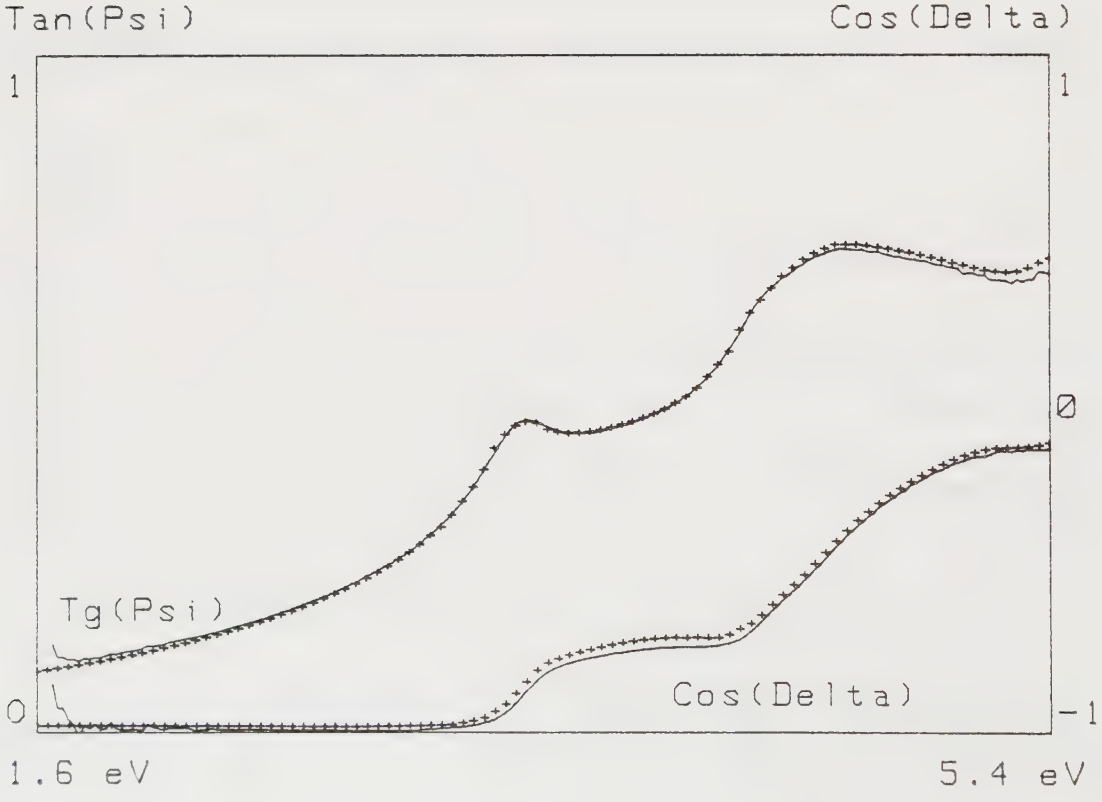


Figure 30 - Modèle 25 Å de SiO_2 sur du silicium (+) théorie (-) expérience

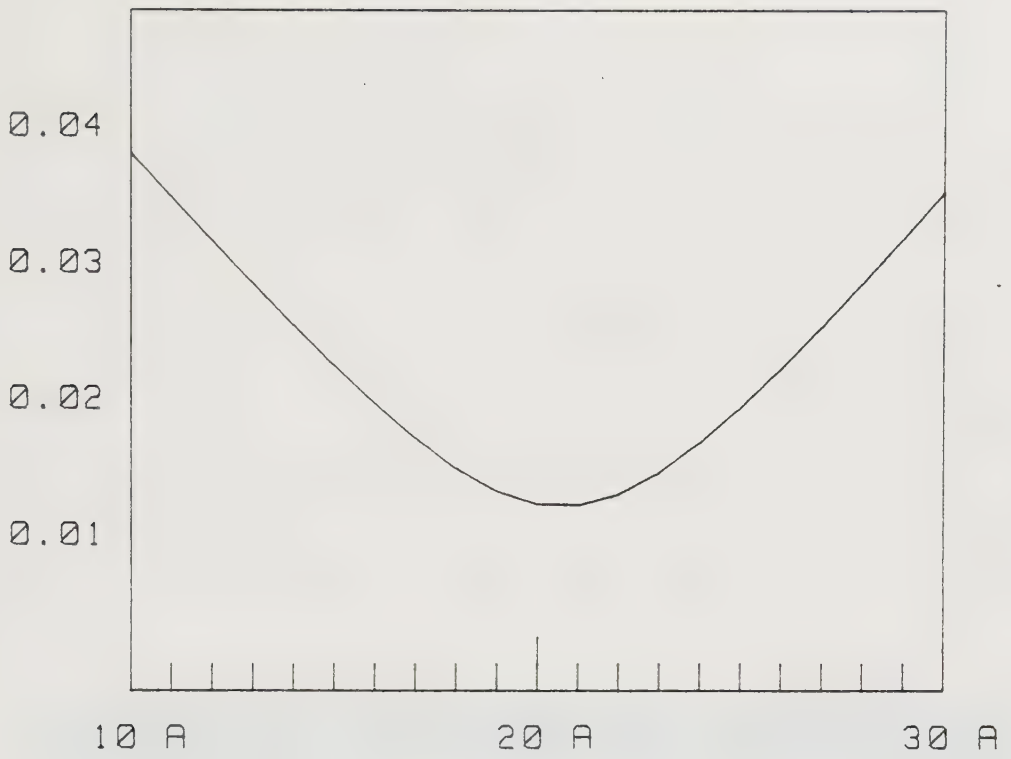


Figure 31 - Evolution de la fonction d'erreur en fonction de l'épaisseur d'oxyde.

L'ellipsométrie cinétique : il ne s'agit plus de caractériser une surface stable, mais d'observer en fonction du temps, l'évolution de cette surface.

Ici, nous montrons l'exemple de l'échantillon à température ambiante pour lequel nous avons observé la plus forte réduction de diélectrique sous plasma d'hydrogène. L'énergie de photon est fixe (4 eV).

.../...

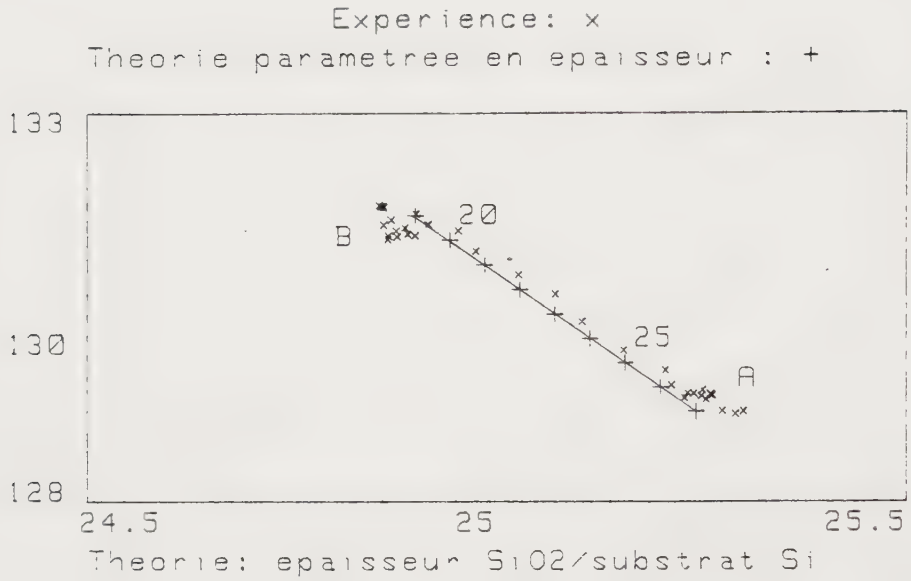


Figure32 - Evolution de A et B sous plasma d'hydrogène (mesure à 4 eV)

Avant plasma, les angles ellipsométriques mesurés correspondent à un point stable (A) dans le plan psi-delta. Sous l'effet du plasma d'hydrogène, en une minute environ, les angles viennent se stabiliser à un nouveau point (B). L'évolution de (A) à (B) correspond à une diminution d'épaisseur de diélectrique de 8 Å (disparition du carbone).

Le plasma multipolaire d'hydrogène ne permet donc pas d'obtenir une surface chimiquement propre de silicium.

3.1.3. - Le flash thermique

Nous avons donc eu recours à deux méthodes de nettoyage. La méthode classique de flash thermique sous ultra vide (pression inférieure à $5\ 10^{-10}$ Torr. Un chauffage flash à 1200°C dans ces conditions permet d'obtenir l'évaporation de l'oxyde.

Une variante de cette méthode, le flash thermique (même température) sous plasma d'hydrogène a aussi été utilisée.

.../...

L'une comme l'autre donnent une surface chimiquement propre. Il est bien connu qu'un flash thermique sous ultra vide dans de bonnes conditions donne une reconstruction 7x7 de la surface. Dans ce système expérimental un flash thermique dans de bonnes conditions donne cette reconstruction (" 70'). Le flash thermique sous plasma d'hydrogène nous a donné des surfaces présentant en diagramme RHEED des barres fines. Sur les clichés RHEED on distingue faiblement des barres supplémentaires (voir figure 33). Ce diagramme est trouvé de façon uniforme sur la surface. On est donc en présence d'une reconstruction partielle de la surface. Il ne s'agit pas d'un diagramme 7x7 complètement développé mais son caractère de diffraction bidimensionnelle (barres) nous assure une rugosité faible de la surface dans le domaine de cohérence du RHEED (500 Å).

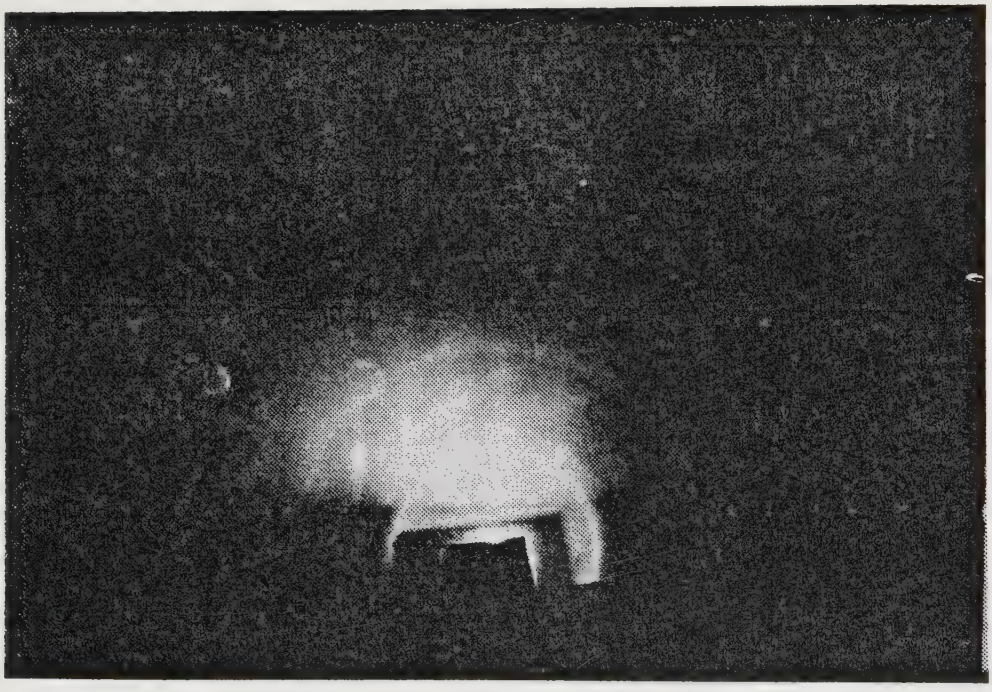


Figure 33 - Diagramme de diffraction RHEED d'une surface de Si. après flash thermique en plasma d'hydrogène.

Par flash thermique sous ultra vide ou sous plasma d'hydrogène, nous étions donc en mesure d'obtenir des surfaces de silicium chimiquement propres et de bonne planéité.

.../...

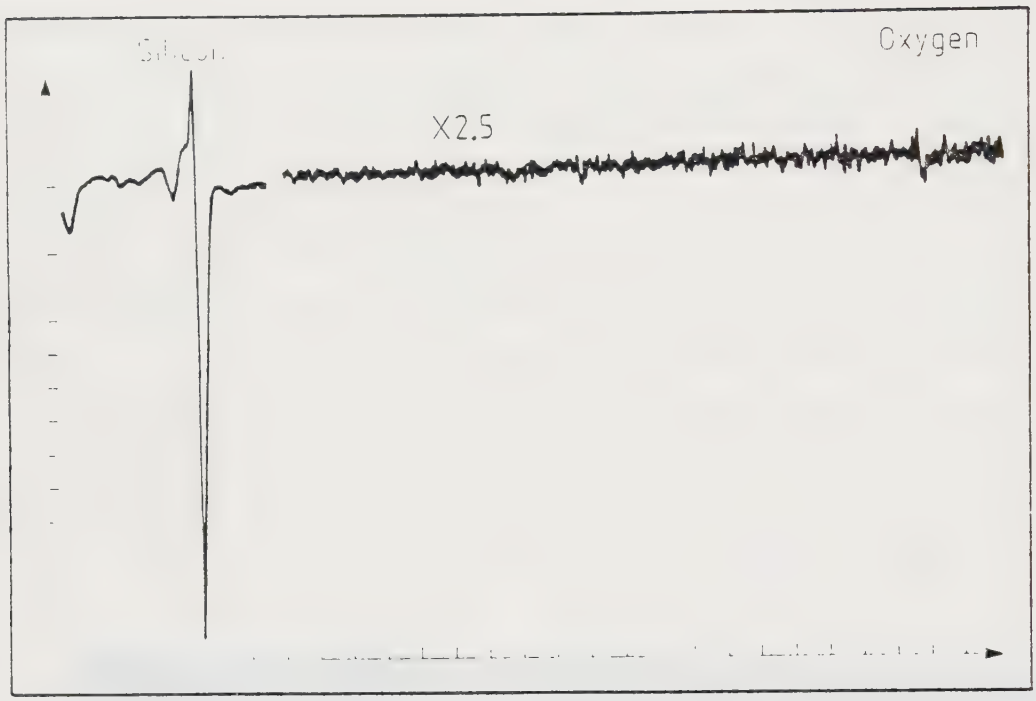


Figure 34 - Spectroscopie d'électrons auger d'un échantillon après nettoyage soit par flash sous ultra vide (pression inférieure à $5\ 10^{-10}$ Torr, soit par flash sous plasma d'hydrogène.

3.2. - Exposition de la surface à un plasma d'ammoniac de pureté médiocre

Les premiers essais de nitruration avec un ammoniac de pureté médiocre nous ont en fait donné une oxydation ainsi qu'en atteste une caractérisation de la surface en Auger après le traitement. Ceci est dû à la plus grande réactivité des espèces oxydantes (essentiellement vapeur d'eau).

Toutefois, il est intéressant de comparer la trajectoire ellipsométrique observée dans ces circonstances, avec celles obtenues dans des conditions de meilleure pureté. (Voir figure 35).

Le point (A) est un point stable avant plasma. Sous l'effet du plasma la surface évolue vers un nouveau point stable (saturation) (B). Si à partir du point (A) on reporte dans le plan psi-delta la courbe théorique, paramétrée en épaisseur, de formation d'un film d'oxyde, on voit que la trajectoire et le point (B) correspondent assez bien à la création d'une couche de 30 Å d'oxyde déposée sur le substrat A avec une

.../...

interface abrupte. Nous reviendrons plus en détail sur cette trajectoire après avoir exposé le comportement sous plasma nitrurant.

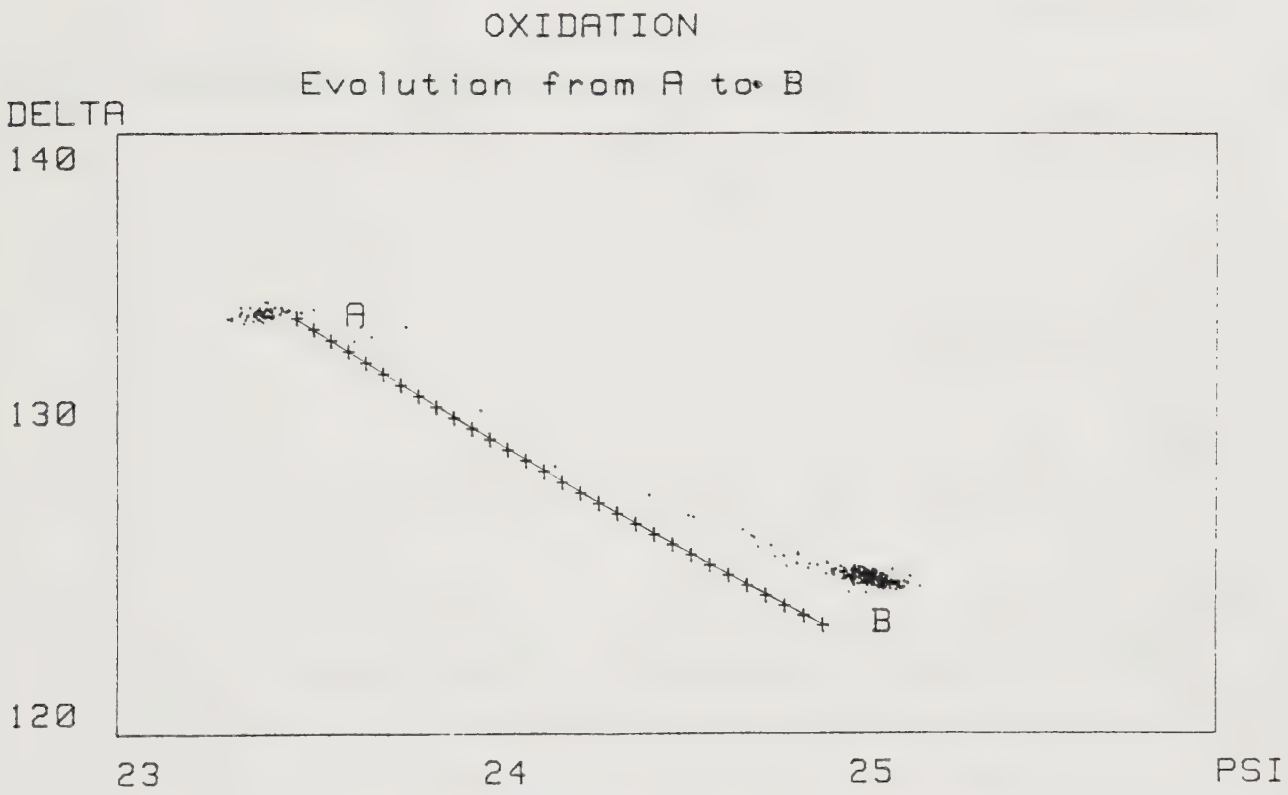


Figure 35 - Oxydation d'un substrat propre de silicium
(+) théorie (-) expérience

3.3. - Nitruration du silicium

Il nous a donc fallu travailler dans des conditions plus propres (étuvage plus poussé, purification des gaz par des pièges froids avant introduction dans le bâti). Dans ces conditions, on obtient une nitruration de la surface (voir figure 36). D'autre part, nous avons aussi utilisé comme élément nitrurant, l'azote qui peut être obtenu commercialement avec une meilleure pureté.

.../...

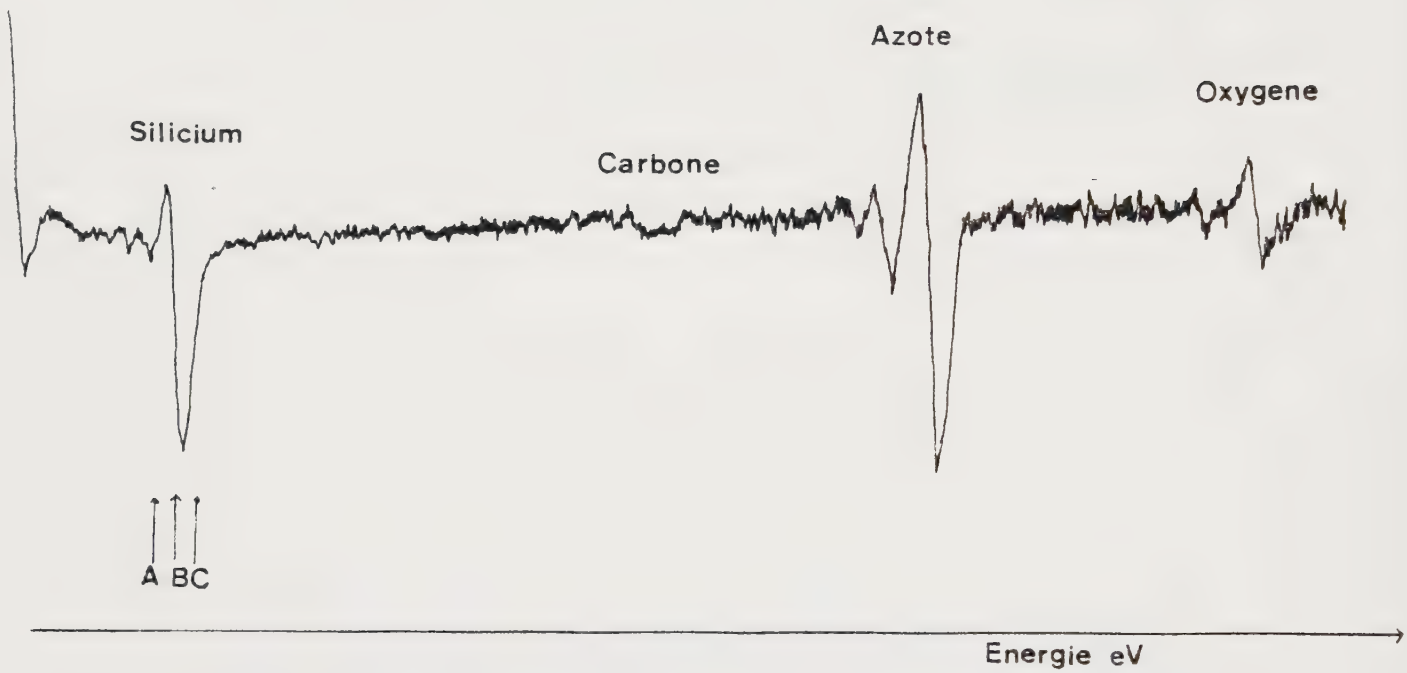


Figure 36 - Auger d'une surface de GaAs après nitruration en plasma NH_3.
A-position attendue du pic silicium lié à l'oxygène (76 eV)
B-position attendue du pic silicium lié à l'azote (84 eV)
C-position attendue du pic silicium du substrat (92 eV).
(d'après les références "71, 72").

3.3.1. - Plasma d'ammoniac

Si nous observons maintenant l'évolution d'une surface propre de silicium exposée, à température ambiante, à un plasma d'ammoniac (10 % NH_3 + 90% gaz porteur H_2) nous observons une évolution différente. La trajectoire d'évolution de la surface sous plasma ne peut plus être interprétée comme une simple formation d'un film diélectrique.

Clairement la trajectoire expérimentale diverge fortement de ce qu'elle serait dans le cas d'une formation couche par couche de diélectrique. Pour expliquer la première partie de la trajectoire, il faut supposer la formation d'un film fortement absorbant.

.../...

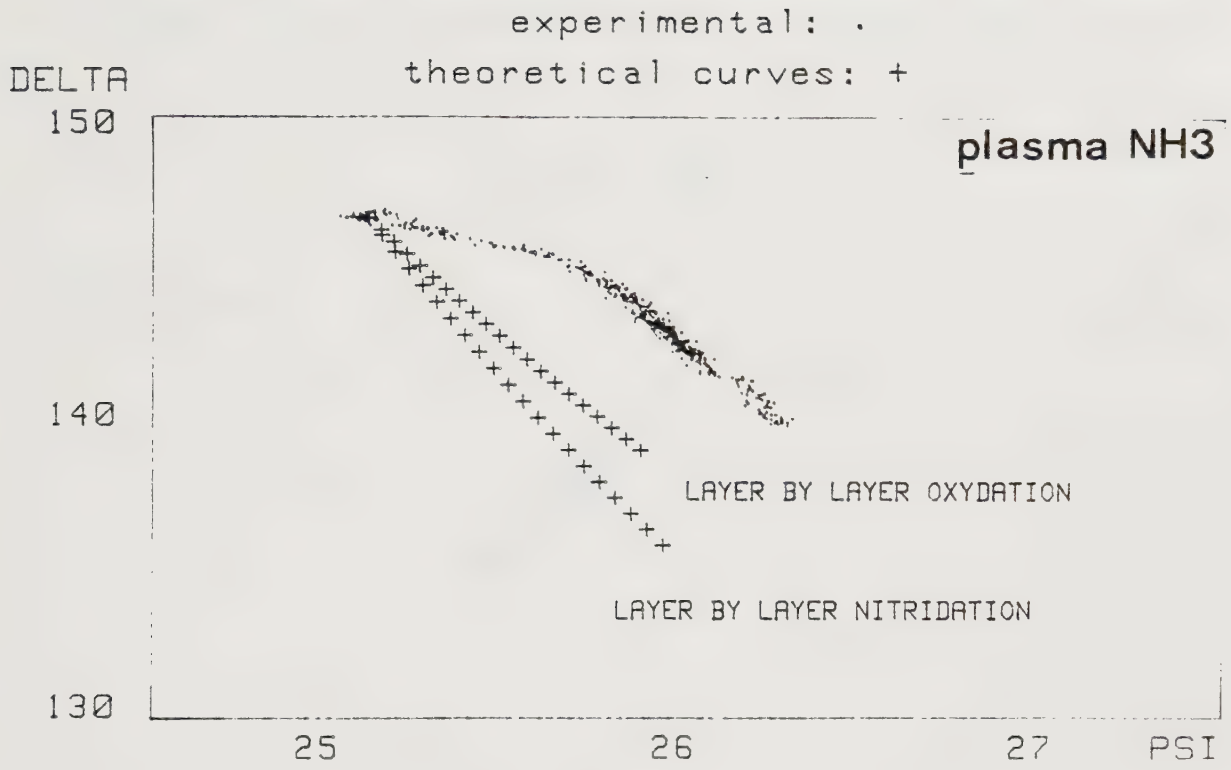


Figure 37 - Comparaison entre l'expérience et un dépôt couche par couche

Le silicium cristallin correspond au point initial. La formation de diélectrique, quelqu'en soit la densité, ne peut être cause de cette absorption. Il n'y a pas d'autre explication pour la création de cette absorption optique que de supposer une modification de la surface du substrat lui-même (distorsion des liaisons silicium-silicium), c'est-à-dire la création d'une rugosité de surface. L'étape initiale est donc la formation d'un film correspondant à la création d'une rugosité d'interface. Lorsque ce film atteint une épaisseur de 8 Å, l'évolution connaît une cassure et la nouvelle pente correspond bien à celle de la formation d'un film diélectrique. L'évolution s'explique donc par la formation (A) à (B) d'une rugosité d'interface puis par la pénétration (B) à (C) de cette rugosité dans le substrat avec formation d'un film diélectrique de nitrure de silicium. L'évolution tend à se stabiliser au point (C). On a alors formé une épaisseur de 17 Å de nitrure de silicium

.../...

(calculée d'après la trajectoire ellipsométrique) et on est proche de la saturation (limitation par la barrière de diffusion à travers le nitrure).

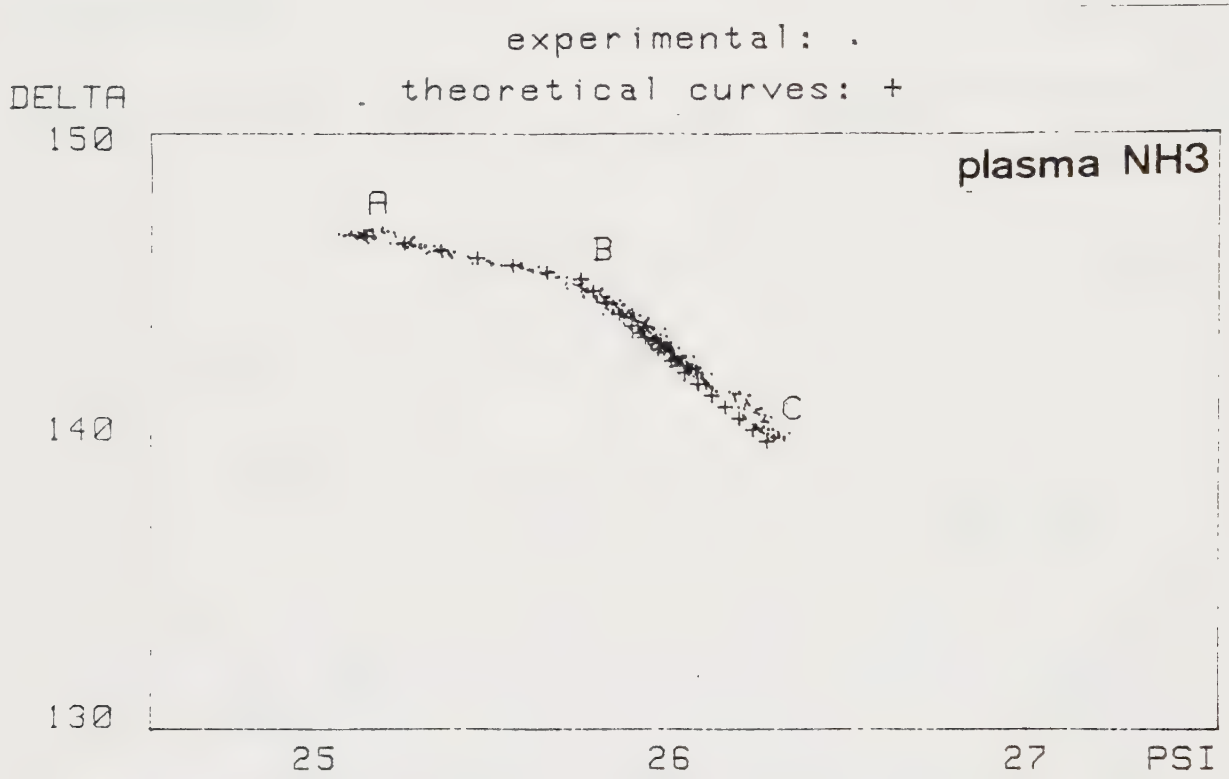


Figure 38 - Trajectoire théorique correspondant à la modélisation en deux étapes, comparée à la courbe expérimentale.

La trajectoire nous permet donc d'élaborer un modèle de la surface nitrurée.

Figure 39
Structure des points (A), (B) et (C).

.../...

ASI désigne une couche absorbante de fonction diélectrique proche de celle du silicium amorphe. Si on coupe le plasma au point (C), l'évolution s'arrête et on peut effectuer une mesure en ellipsométrie spectroscopique. Un test de la validité de notre modèle peut être mené à partir de l'accord entre la mesure d'ellipsométrie spectroscopique effectuée au point (C) et le modèle C. (Voir figure 40).

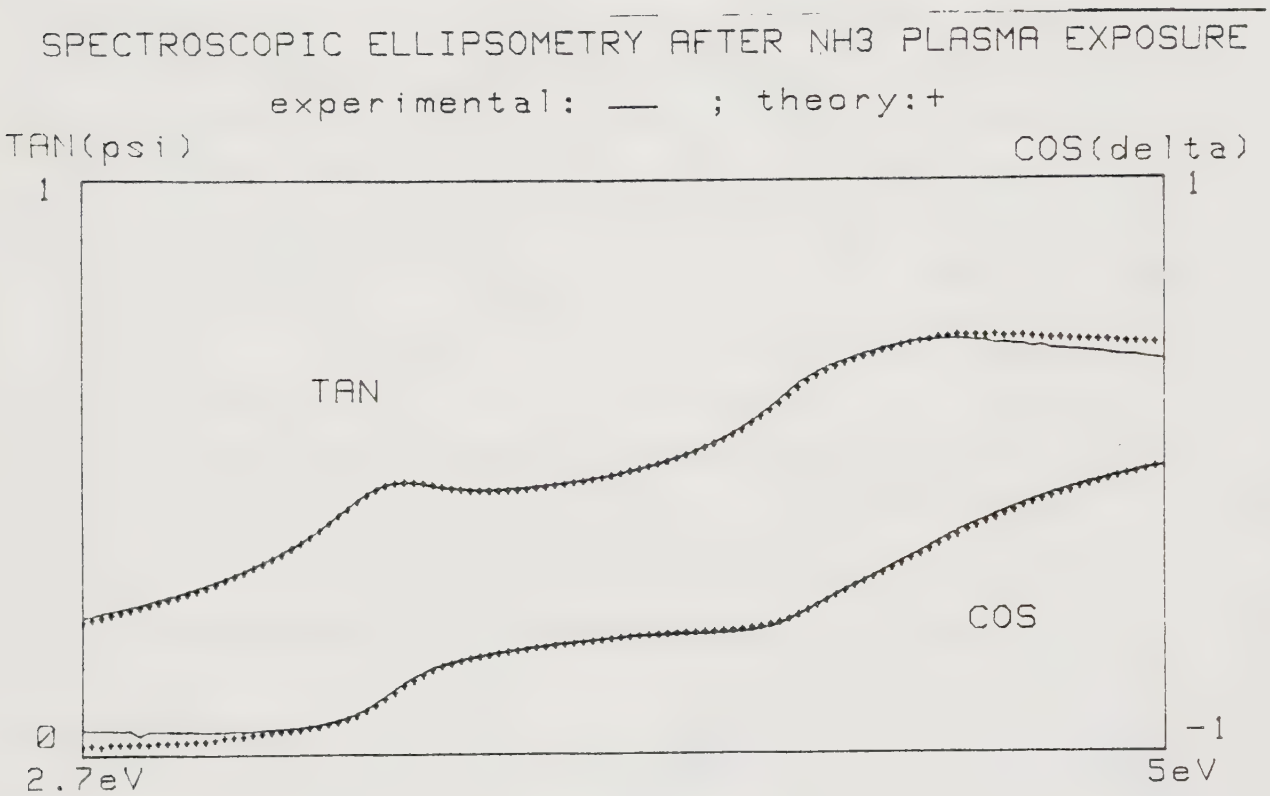


Figure 40 - Mesure spectroscopique au point (C).

Ainsi donc, on observe la formation en plasma d'ammoniac d'une rugosité interfaciale entre nitrure de silicium et silicium.

3.3.2. - Plasma d'azote

Un phénomène semblable (rupture de pente) s'observe sur le silicium exposé à un plasma d'azote pur. Certes les pentes ne sont pas les mêmes que pour un plasma d'ammoniac et donc la modélisation diffère quelque peu. Mais l'idée reste la même.

.../...

Comme dans le cas précédent, il faut supposer un processus en deux temps. L'évolution de (A) à (B) ne s'explique pas par la formation d'une couche diélectrique. Elle est par contre compatible avec la formation d'une rugosité, modélisée par la croissance d'un film composé à 90 % de silicium amorphe et à 10 % de nitrure de silicium.

L'étape de (B) à (C) correspond à la croissance d'un film diélectrique (nitrure de silicium) avec propagation de l'interface dans le substrat. Cette propagation s'accompagnant d'une légère diminution d'épaisseur (passage de 12 à 9 Å) au fur et à mesure de la croissance du film superficiel (l'étape (B,C) est modélisée par un processus prévoyant une réduction de 0,2 Å de l'épaisseur d'interface pour la formation de chaque Å d'épaisseur de diélectrique). On atteint donc en (C) un point qui correspondrait à une interface de 9 Å surmontée d'une couche diélectrique (Si_3N_4) de 15 Å.

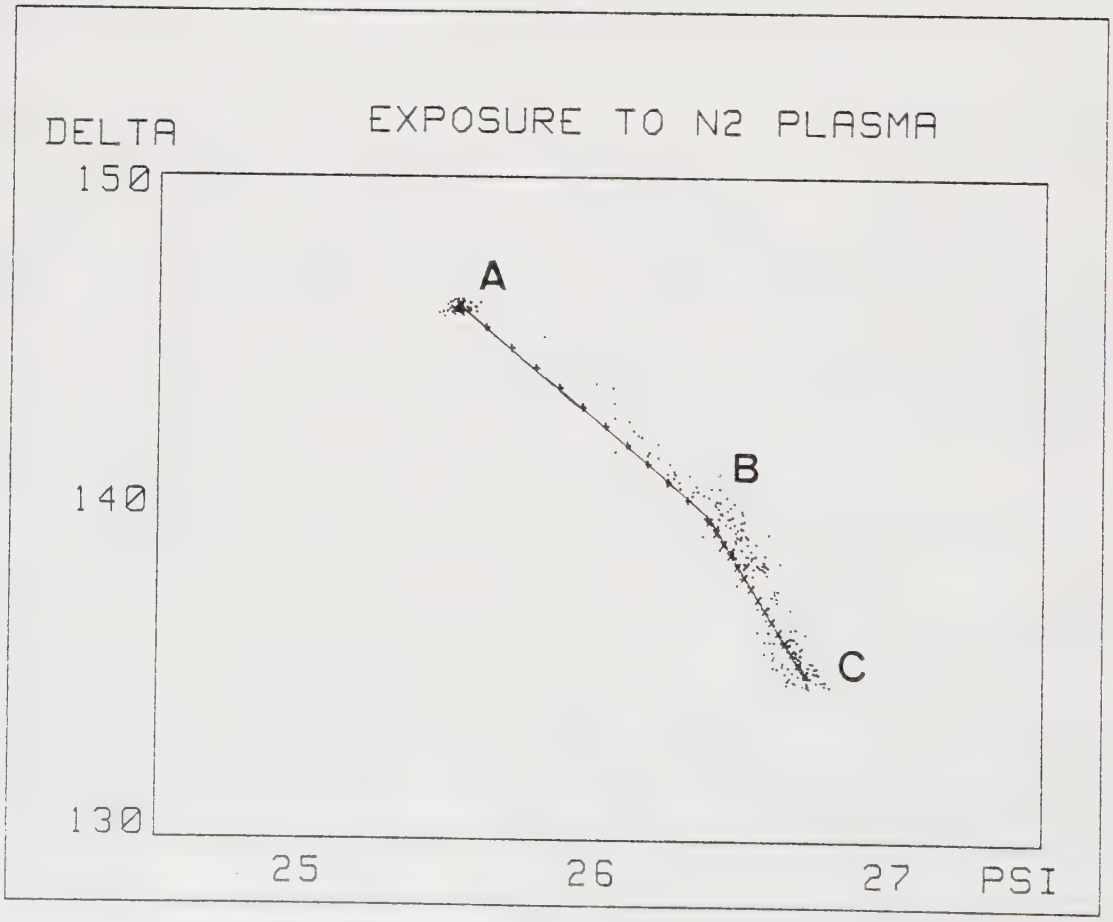


Figure 41 - Evolution d'une surface propre exposée à un plasma d'azote et modélisation.

On peut se poser la question du degré de confiance que l'on peut accorder à une telle interprétation. Deux objections peuvent être soulevées.

1/ - Comme il n'existe pas de relation d'inversion, on est obligé d'interpréter les mesures à partir de modèles multicouches a priori. Surtout aux épaisseurs qui nous intéressent il peut exister plusieurs modèles rendant compte de l'expérience. On est donc amené à choisir une structure vraisemblable. En annexe A, nous expliquons comment connaissant le lieu des couples (ε_1, ε_2) compatibles avec l'expérience, nous proposons de sélectionner celui de ces couples ε_1, ε_2 qui peut être obtenu par mélange de deux corps physiquement vraisemblables en utilisant l'approximation de milieu effectif (voir l'annexe A).

2/ - Mais,et c'est la deuxième objection, les calculs de type approximation du milieu effectif s'appliquent aux problèmes de mélanges physiques. La nature des liaisons chimiques peut modifier la fonction diélectrique. Aspnes a fait une comparaison entre les valeurs des fonctions diélectriques d'un mélange de silice et de silicium en supposant soit un mélange physique, soit un mélange chimique.("73"). On voit que les différences générées sur les spectres ellipsométriques sont faibles et qu'un mélange physique donne déjà une bonne indication sur la composition de la couche. L'expérience montre que l'utilisation de cette approximation donne des résultats corrects. Ainsi dans le cas de l'interface SiO_2/Si, Taft d'une part, Aspnes et Theeten d'autre part, ont mis en évidence à partir de données ellipsométriques, l'existence d'une couche interfaciale de 7 Å avec une composition moyenne Si2 O (O/Si = 0.4 $\pm$ 0.2), en bon accord avec le résultat d'autres moyens de caractérisation (voir "l'interface SiO_2-Si § 1.1.1.3). Nous voyons donc que malgré tout, l'information obtenue en appliquant à des couches très minces des fonctions diélectriques macroscopiques correspond bien à la réalité. Toutefois il convient certainement de demeurer prudent.

.../...

ε_1 et ε_2 sont respectivement les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique $\tilde{\varepsilon}$.

L'exposition d'une surface de silicium propre à un plasma d'azote ou d'ammoniac conduit donc à des trajectoires ellipsométriques différant sensiblement de ce qu'elles seraient en supposant un dépôt diélectrique couche par couche. Cette différence va dans le sens de l'existence d'un film optiquement absorbant, qui peut s'expliquer par une rugosité d'interface. L'écart avec un modèle non absorbant et l'existence d'une rupture de pente (passage d'une pente incompatible à une pente compatible avec un dépôt diélectrique couche par couche), permettent de donner un ordre de grandeur (9Å) de l'épaisseur de ce film absorbant. La rupture de pente plus nette dans le cas de l'ammoniac laisse penser que l'hydrogène pourrait jouer un rôle par exemple en rugosifiant le substrat. N'oublions pas que bien qu'aucune gravure n'ait été observée en plasma multipolaire, dans d'autres types de plasma, l'hydrogène grave le silicium.

Cette interaction en deux temps lors d'une nitruration de surface semble beaucoup moins nette lors d'une oxydation. Toutefois, si nous reprenons la trajectoire d'oxydation (figure 35), on voit que l'accord entre la trajectoire d'oxydation couche par couche et la trajectoire expérimentale n'est pas parfait.

A la lumière de nos raisonnements sur la formation de rugosité d'interface, il est tentant de voir si on ne peut améliorer l'accord en supposant la création d'une couche amorphe. C'est effectivement le cas si l'on suppose la formation initiale d'un film de 3 Å de silicium amorphe, qui pourrait correspondre à la monocouche distordue, observée à l'interface SiO_2/Si dans le cas des oxydations thermiques.

.../...

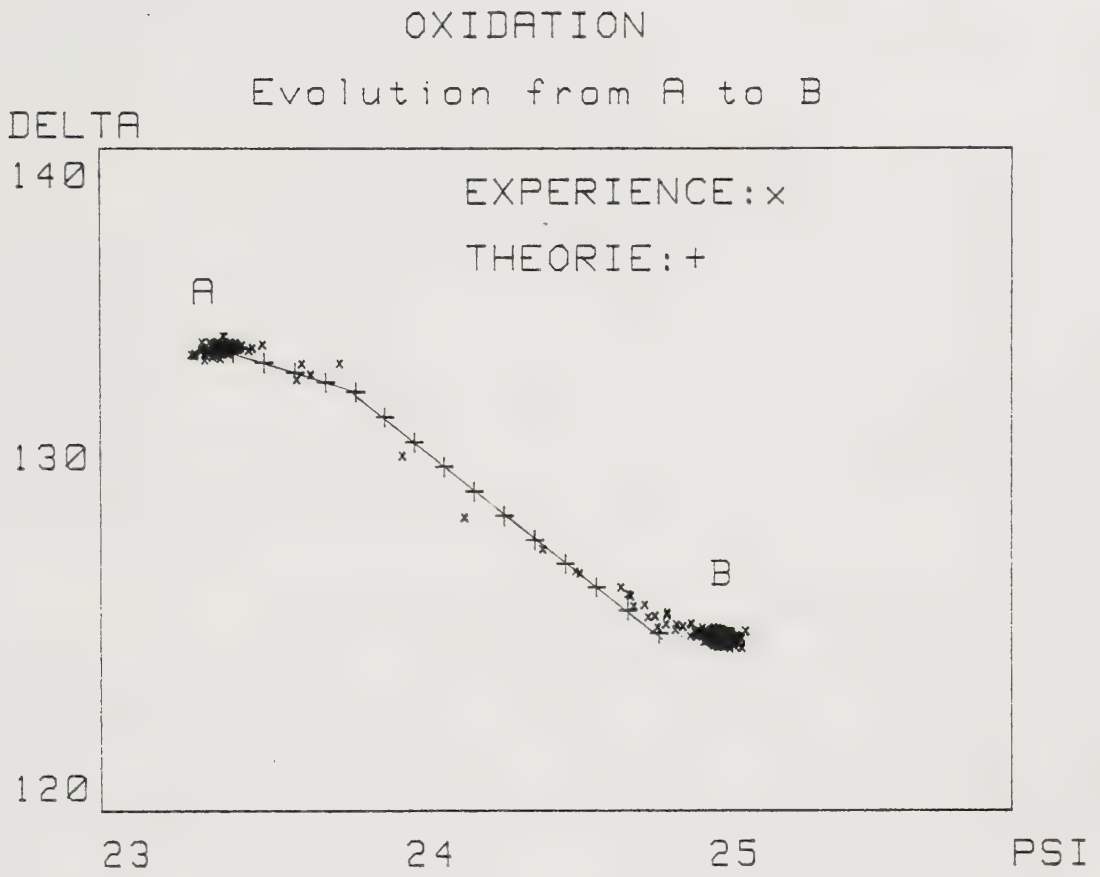


Figure 42 - Nouvel accord expérience théorie

3.4. - Le dépôt de diélectrique

3.4.1. - Considérations générales

Nous avons réalisé des dépôts de nitrure de silicium dans un premier temps en plasma d'ammoniac et de silane, puis dans un second temps en plasma d'azote et de silane. Nous avons privilégié les qualités massiques du dépôt, et avons recherché une optimisation de ces propriétés (densité, composition) en fonction des paramètres rapport des flux et pression totale. Les dépôts réalisés présentaient néanmoins une inhomogénéité d'épaisseur. Des modifications de géométrie du réacteur permettraient sans doute d'améliorer l'homogénéité de dépôt et peut être d'augmenter la vitesse de dépôt. (Position de l'échantillon dans le plasma, forme du tuyau d'introduction dirigeant les gaz vers l'échantillon, distance, orifice d'amenée de gaz-échantillon...). Une rotation de l'échantillon pendant le dépôt résoudrait

.../...

ce problème. Nous avons cependant préféré nous attacher à l'étude de l'influence du traitement d'interface et avons donc figé des conditions "standard" de dépôt.

Pour assurer un rôle de protection de l'interface, une épaisseur de 400 Å suffit (barrière stable suffisante). En effet dès cette épaisseur on n'observe aucune évolution de l'échantillon lors d'un suivi ellipsométrique de la remise à l'air de l'échantillon, excluant de ce fait toute modification chimique. Une protection de l'interface est donc assurée dès que l'épaisseur du dépôt est supérieure à 400 Å sur toute la surface de l'échantillon, ce qui est obtenu pour des épaisseurs ne dépassant 400 Å que de peu, compte tenu de l'inhomogénéité d'épaisseur.

Nous avons pourtant choisi de faire des dépôts de 1000 Å d'épaisseur, car il s'agit là d'une épaisseur comparable à celles utilisées couramment technologiquement.(Elle permet en particulier d'appliquer des tensions suffisantes sur une structure MIS sans risquer de claquage de la diode). De plus cette épaisseur de nitrure de silicium est particulièrement adaptée aux études de photoluminescence sur GaAs. En effet une couche de 1000 Å de Si_3N_4 à la longueur d'onde du laser transmet une même fraction de la puissance incidente, qu'en l'absence de couche superficielle. La densité d'excitation est donc la même en présence ou non d'une couche déposée, ce qui permet des comparaisons. Par contre, à la longueur d'onde de la réémission, l'effet d'accommodation est optimum et on obtient de ce fait un signal maximum.

Tous les dépôts ont été effectués sur un substrat à température ambiante. L'effet que peut avoir la température du substrat ne semble pas faire l'objet d'un consensus, en particulier quant au taux d'hydrogène incorporé ("74, 75, 76").

Les dépôts réalisés ont été suivis en temps réel par ellipsométrie cinétique et étudiés en ellipsométrie spectroscopique et pour la surface en spectrométrie d'électrons Auger.

.../...

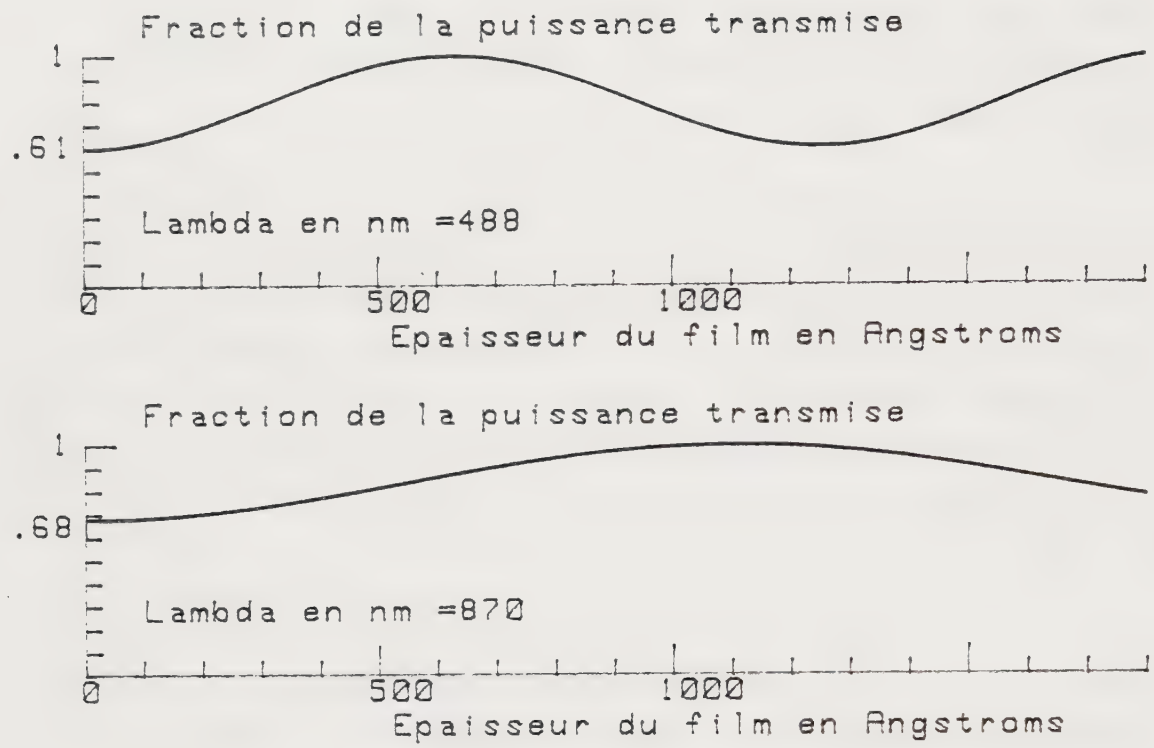


Figure 43 - Evolution du facteur de transmission de puissance lumineuse entre le substrat et l'air en fonction de l'épaisseur de Si_3N_4 sur GaAs. Pour l'excitation (488 nm), le facteur à 1000 Å est proche du facteur à 0 Å. Pour la réémission (photoluminescence), le facteur est maximum vers 1000 Å.

3.4.1.1. - Les possibilités de l'ellipsométrie cinétique

Une mesure cinétique décrit l'évolution de l'échantillon au fur et à mesure du dépôt. Lors de celui-ci la forme de la trajectoire donne la valeur à l'énergie considérée de l'indice du matériau déposé. La trajectoire est paramétrée en épaisseur. Dans le cas d'un dépôt de diélectrique, (matériau non absorbant), la valeur de psi et de delta est périodique (Il existe une épaisseur Ep telle que quelle que soit l'épaisseur d, et N, en entier psi (d+N*Ep) = psi (d) et delta (d+N*Ep) = delta (d)).

.../...

Réciproquement, la périodicité de la trajectoire, ("boucle" dans le plan psi,delta) indique un dépôt non absorbant et dont l'indice reste constant. La valeur de psi lorsque delta s'annule est déterminée par la valeur de l'indice ainsi que le montre la Figure 44.

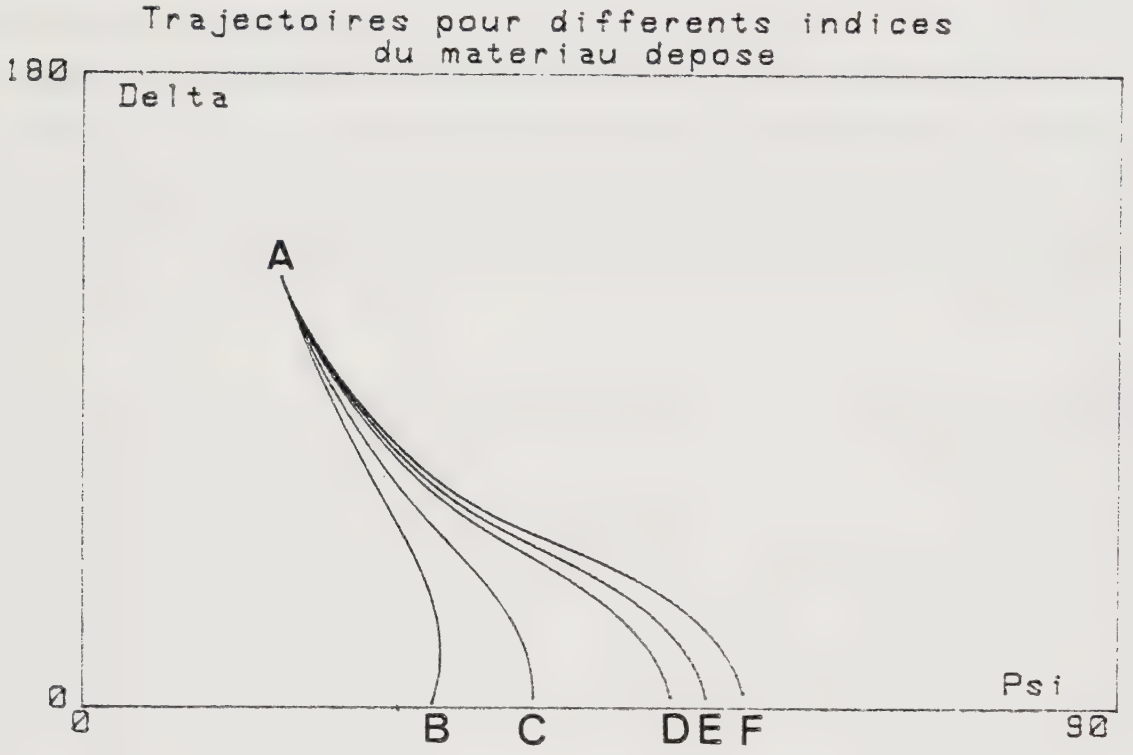


Figure 44- Le point A correspond au substrat avant dépôt.
De A à B, l'évolution correspond à un dépôt équivalent à un mélange de nitrure de silicium (90 %) et de silicium en excès (10 % de silicium amorphe).
De A à C, les proportions sont 95 % Si_3N_4, 5 % a-Si.
De A à D, est représentée la trajectoire pour du nitrure de silicium stoechiométrique. (A,E) et (A,F) correspondent réciproquement à une oxynitrure à 10 et 20 % d'oxyde pour 90 et 80 % de Si_3N_4. Toutes ces trajectoires sont calculées pour une énergie de photon de 4 eV ($A \simeq 3100$ Å).

.../...

Toute modification d'indice du matériau en cours de dépôt entrainera une déviation par rapport aux courbes de dépôt à indice constant.

Dans l'exemple suivant (voir figure 45), une réduction de la fraction d'azote entre B et C a provoqué le dépôt pendant le laps de temps B à C d'un matériau trop riche en silicium et donc absorbant. A la suite d'un rétablissement des flux corrects en C, on observe à nouveau une trajectoire correspondant à un dépôt non absorbant. D et E sont équivalents (delta diffère de 2π). On voit que la trajectoire en F tend vers le point C indiquant un dépôt diélectrique non absorbant sur une structure constituée du substrat, d'une couche (A,B) non absorbante et (B,C) absorbante.

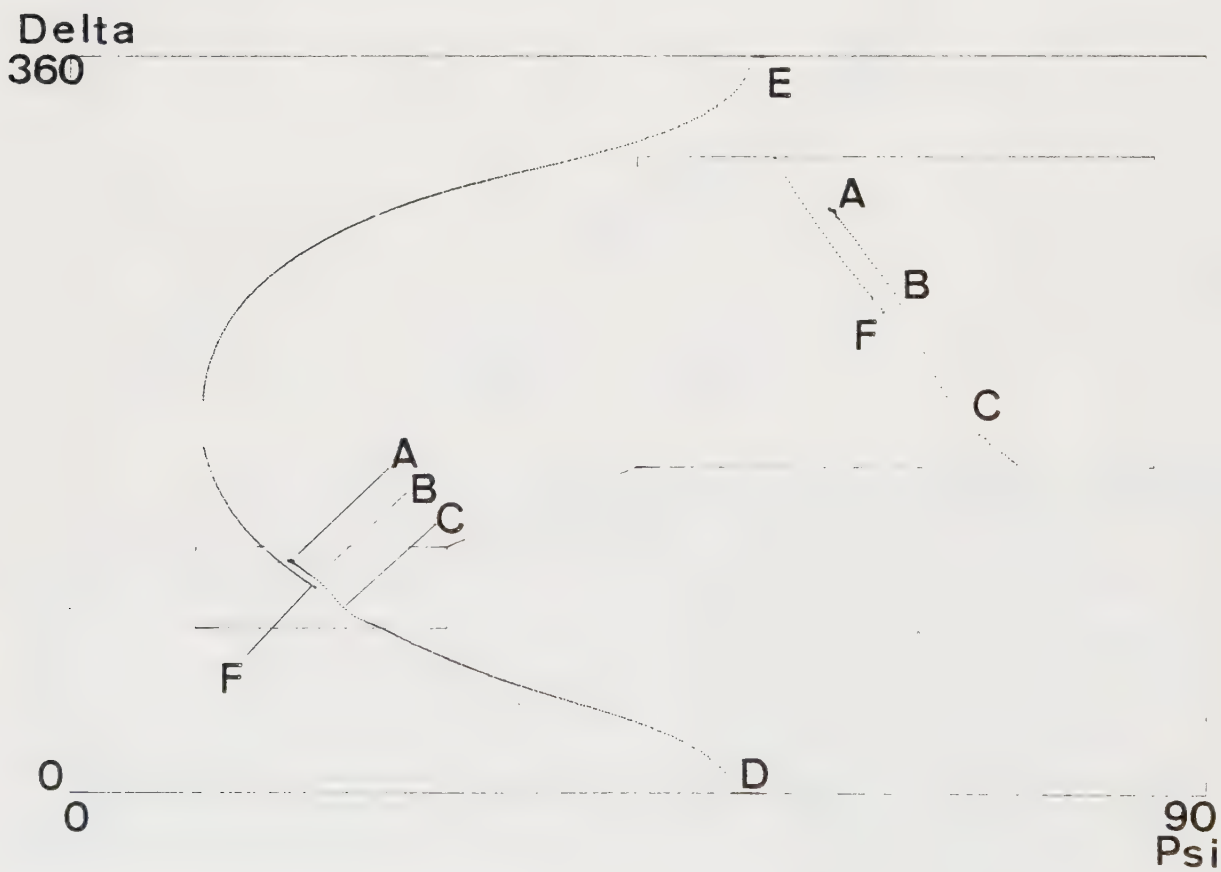


Figure 45 - Dépôt inhomogène en épaisseur : A substrat avant dépôt, (A,B) dépôt, B augmentation du rapport SiH_4/N_2, (B,C) dépôt absorbant, C rétablissement des flux initiaux, (C,D,E,F) dépôt.

.../...

L'ellipsométrie permet donc de déterminer l'homogénéité en épaisseur du matériau déposé, l'indice du dépôt et la présence éventuelle d'une absorption à 4 eV.

3.4.2. - Le dépôt en plasma NH_3-SiH_4

Les dépôts réalisés en plasma d'ammoniac et de silane l'ont été à partir d'ammoniac pur N45 et de silane dilué à 10% dans de l'hydrogène. Un rapport de flux adaptés (SiH_4/NH_3 environ égal à 0,5) a permis la formation d'une couche diélectrique.[1] Les spectroscopies d'électrons Auger indiquent la présence d'oxygène (O/N de l'ordre de 0,1 après corrections des sensibilités différentes). Ceci ne suffit pas à expliquer l'indice optique assez faible observé (1.89 contre 2.12 pour Si_3N_4 stoechiométrique à 4 eV). (Voir figure 46).

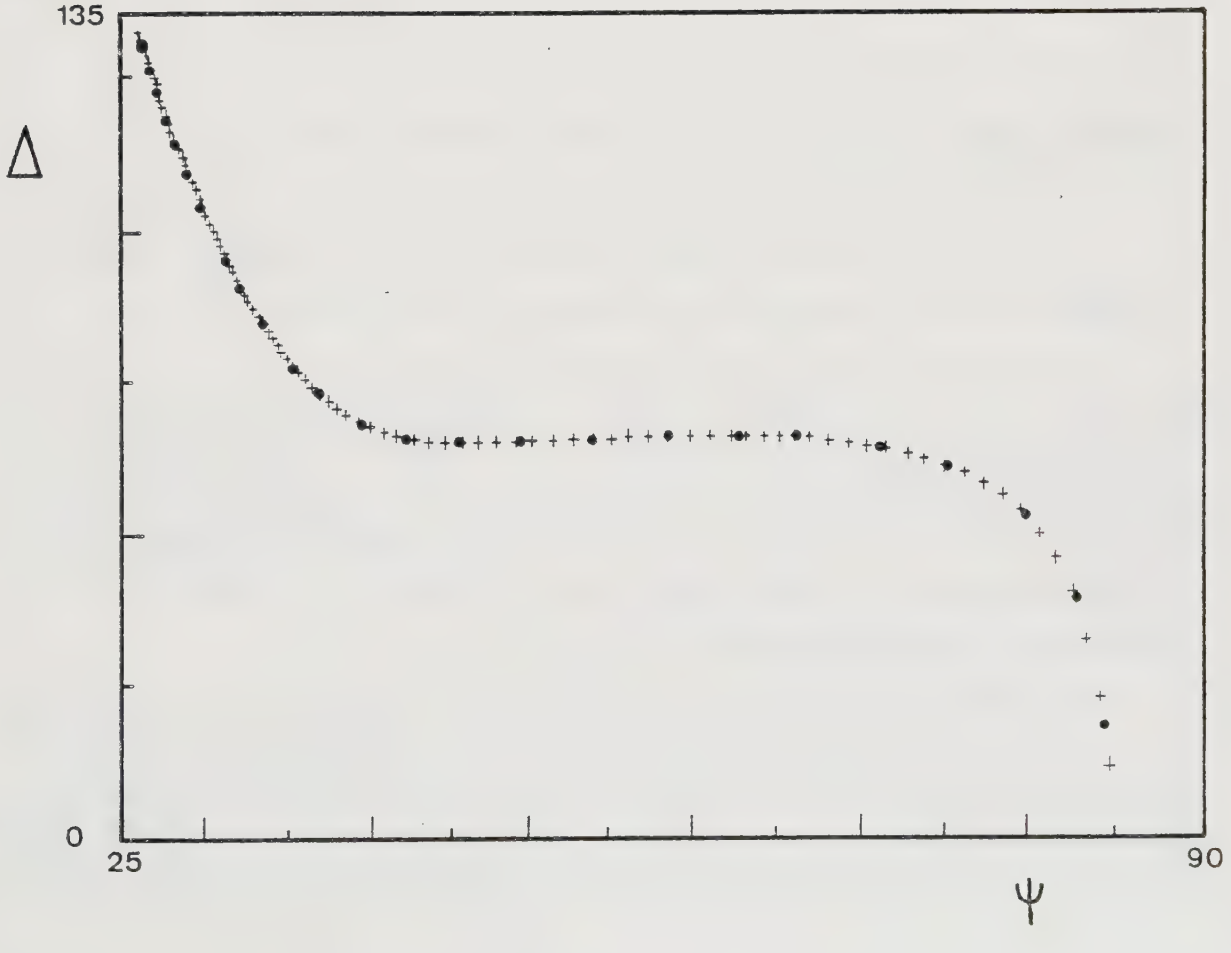


Figure 46- Comparaison entre une courbe expérimentale de dépôt en plasma d'ammoniac et de silane et la courbe théorique de dépôt pour un diélectrique non absorbant d'indice 1.89 : (+) expérience (.) théorie

1 - ce rapport de flux est comparable aux valeurs couramment rapportées ("77,78").

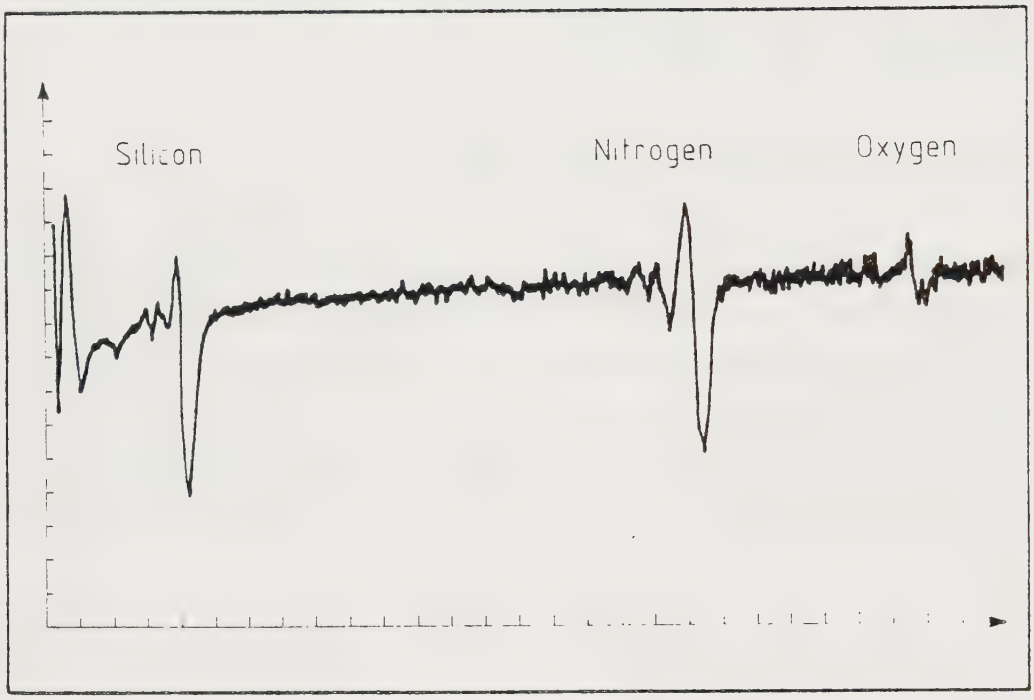


Figure 47- Spectroscopie d'électrons Auger pour une courbe déposée en plasma (NH_3-SiH_4).

La valeur trop faible de l'indice optique est donc l'indication d'une considérable incorporation d'hydrogène.

Des études menées sur les dépôts de nitrure de silicium réalisés par plasma dans les conditions standards de divers appareillages commerciaux, montrent que si on utilise le silane et l'ammoniac, les taux d'hydrogène incorporés varient de 20 à 40 % en pourcentage atomique ("74"). Dans nos conditions de dépôt (température ambiante), nous sommes sans doute proches de la limite supérieure.

Des études menées par W.A.P. Claasen et coll. ont montré que la nature du gaz vecteur ne joue pas un rôle déterminant sur le taux d'hydrogène incorporé, (en particulier l'utilisation d'un gaz vecteur hydrogène ne donne pas une incorporation plus grande que pour un gaz vecteur argon) ("79").

.../...

Par contre, la nature de l'espèce nitrurante joue un rôle. Chow et al. ont établi dans leur étude que le taux d'incorporation d'hydrogène est sensiblement moins important dans le cas de nitrures obtenus à partir d'azote et de silane (en moyenne 10 % d'incorporation d'hydrogène en moins).

Nous avons donc choisi d'utiliser l'azote et non l'ammoniac.

3.4.3. - Dépôt en plasma d'azote et de silane

Les gaz utilisés sont du silane dilué à 10 % dans de l'hydrogène et de l'azote pur (N 55). Nous avons recherché le meilleur rapport de flux et observé l'effet de la pression totale. Cette étude nous a amenés à définir des conditions de dépôt "standard", conditions que nous avons adoptées pour réaliser les couches diélectriques de protection des surfaces de GaAs après divers traitements.

Le rapport des flux SiH_4/N_2 était fixé à 0.04 (en flux réels de silane et d'azote purs compte tenu de la dilution à 10 % du silane dans de l'hydrogène). Il faut donc un débit d'azote environ dix fois plus élevé que le débit d'ammoniac pour obtenir un résultat comparable. Si on diminue ce rapport, l'indice du dépôt diminue. Si on l'augmente, on observe une absorbtion optique significative de la présence de silicium en excès. La vitesse de dépôt croît avec la pression totale (densité de plasma). Elle peut varier dans notre configuration entre 5 et 100 Å/min pour des pressions variant entre $3\ 10^{-4}$ et $3\ 10^{-3}$ Torr. Toutefois les dépôts réalisés à forte densité de plasma (dépôts rapides) présentaient à épaisseur donnée une plus grande inhomogénéité d'épaisseur.

Nous avons donc choisi de faire des dépôts assez lents. En fixant notre pression totale à $4\ 10^{-4}$ Torr la vitesse de dépôt était d'environ 20 Å/min. Dans ces conditions pour une épaisseur déposée de 1000 Å, le changement de couleur du dépôt indiquait une variation de quelques centaines d'angströms pour un centimètre. Une évaluation plus précise peut d'ailleurs être effectuée à partir de l'ellipsométrie spectroscopique.

.../...

Caractérisation du dépôt réalisé dans les conditions standards

Le suivi en ellipsométrie cinétique indique un dépôt de diélectrique non absorbant d'indice 2.03 à 4 eV. On confirme donc l'hypothèse de départ: l'indice du dépôt formé (2,03) est plus proche de l'indice du Si_3N_4 compact (2,12) que l'indice du dépôt obtenu en mélange NH_3 + SiH_3 (1,89).

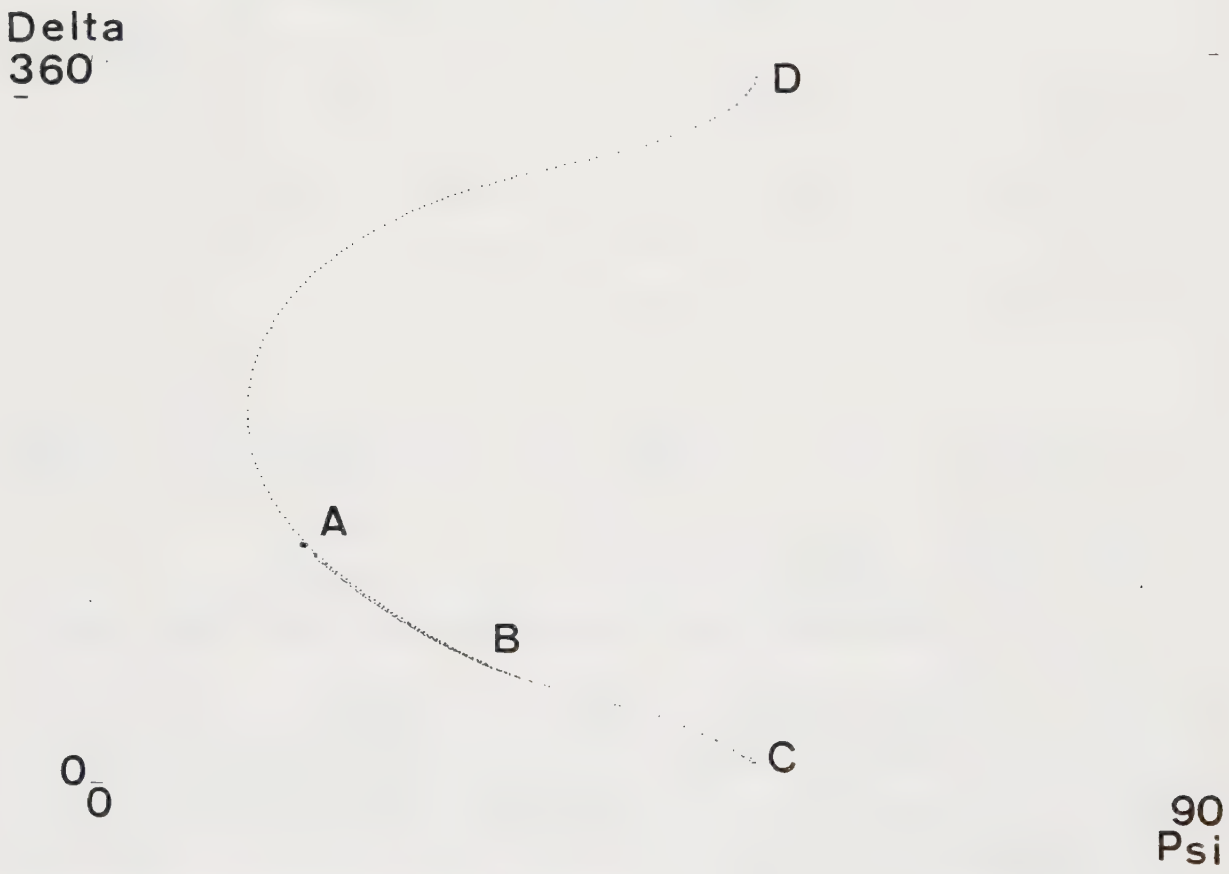


Figure 48 - Courbe décrite dans le plan (psi,delta) lors du dépôt :
A est le point de départ et correspond au substrat avant plasma. L'évolution se fait dans le sens A,B,C,D,A (C et D sont équivalents, même cosinus(delta)). Après une certaine épaisseur de dépôt, on revient au point A et la trajectoire se superpose à celle initialement décrite. En B, le dépôt est interrompu.

.../...

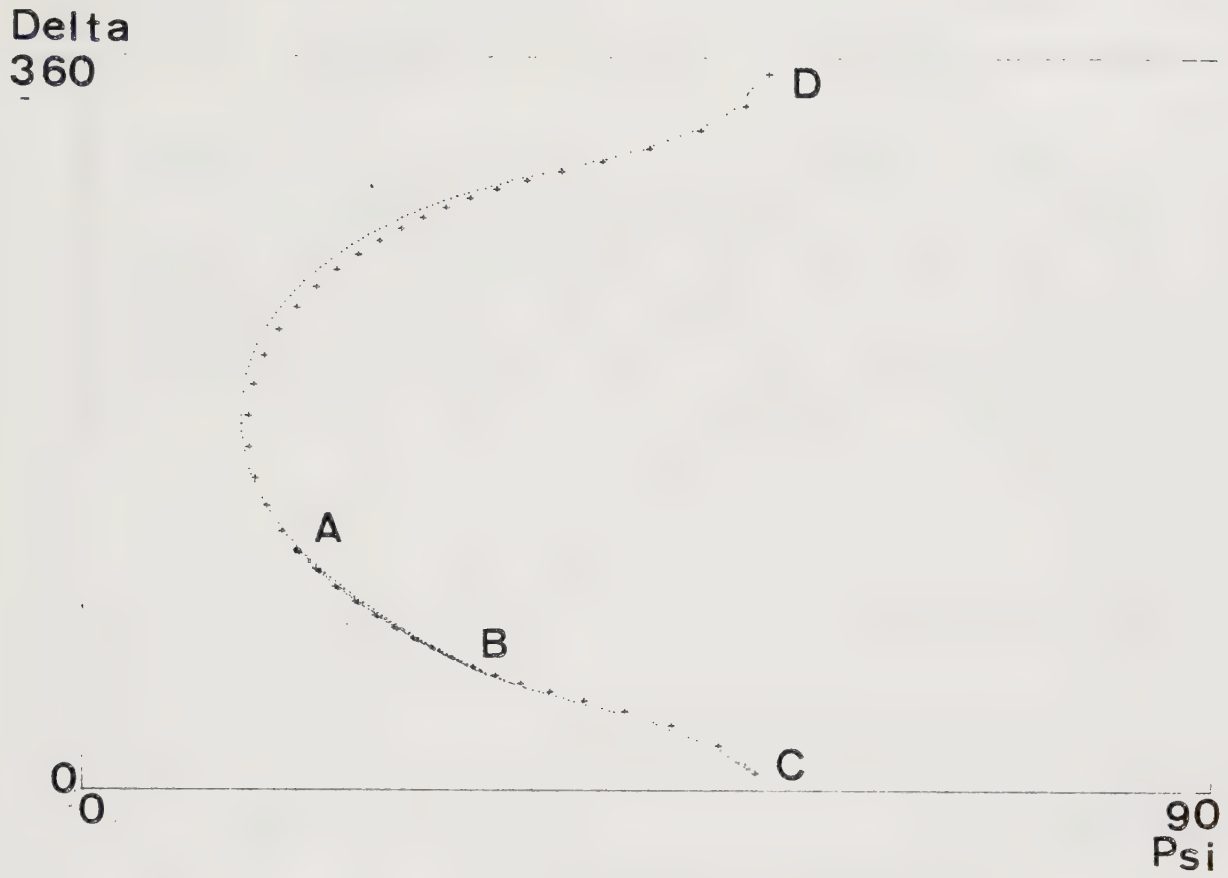


Figure 49- Interprétation de la cinétique d'évolution : la périodicité de la courbe (superposition à partir d'une certaine épaisseur) indique un dépôt non absorbant. On obtient un bon accord entre la théorie (+) et l'expérience (.) pour un indice de dépôt de 2.03. L'épaisseur de périodicité est d'environ 860 Å.

Cet indice de 2.03 contre 2.14 à 4 eV pour le nitrure de silicium steochiométrique est sans doute dû à la présence d'hydrogène et d'oxygène.

On peut modéliser le matériau dépose soit par un mélange de nitrure de silicium et de vide (rendant compte de l'incorporation d'hydrogène), soit par un mélange de nitrure de silicium et de silice (présence d'oxygène). Les proportions sont déterminées par la valeur de l'indice. Pour un mélange de nitrure de silicium et de vide l'indice de 2.03 correspond à 8 % de vide (mélange 1). Pour un mélange nitrure-silice, les proportions sont 85 % de

.../...

nitrure, 15 % de silice (mélange 2). Toutes les compositions intermédiaires obtenues en composant le mélange 1 et le mélange 2 conduisent au même indice et sont donc aussi possibles.

Après interruption du dépôt au point B on peut effectuer une mesure spectroscopique et on peut penser en tirer la composition du film déposé. Pour cela nous allons rechercher le meilleur accord expérience-théorie en utilisant les deux modèles extrêmes (mélange 1 et mélange 2). On peut espérer en extraire des différences significatives qui permettront de déduire la composition exacte. Le seul paramètre intervenant en premier lieu dans la modélisation est l'épaisseur de dépôt.

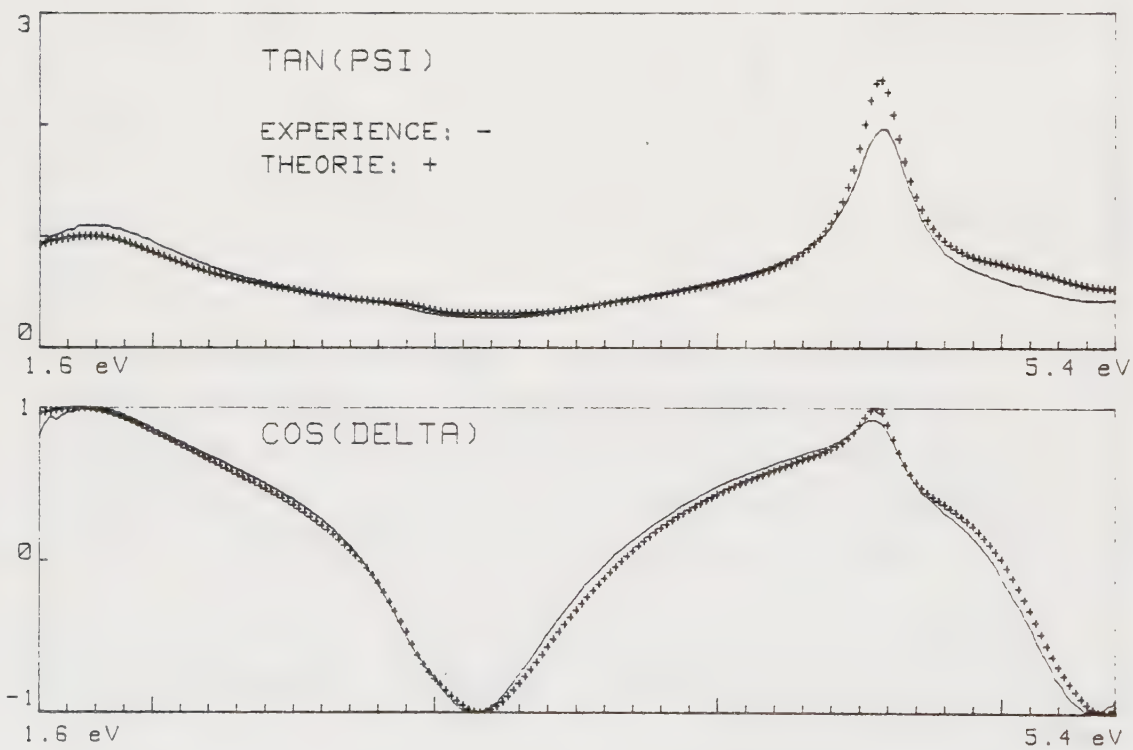


Figure 50- Comparaison entre la mesure au point B et un modèle à un paramètre : la meilleure épaisseur pour un dépôt de (92% Si_3N_4 + 8 % vide) est 1035 Å.

.../...

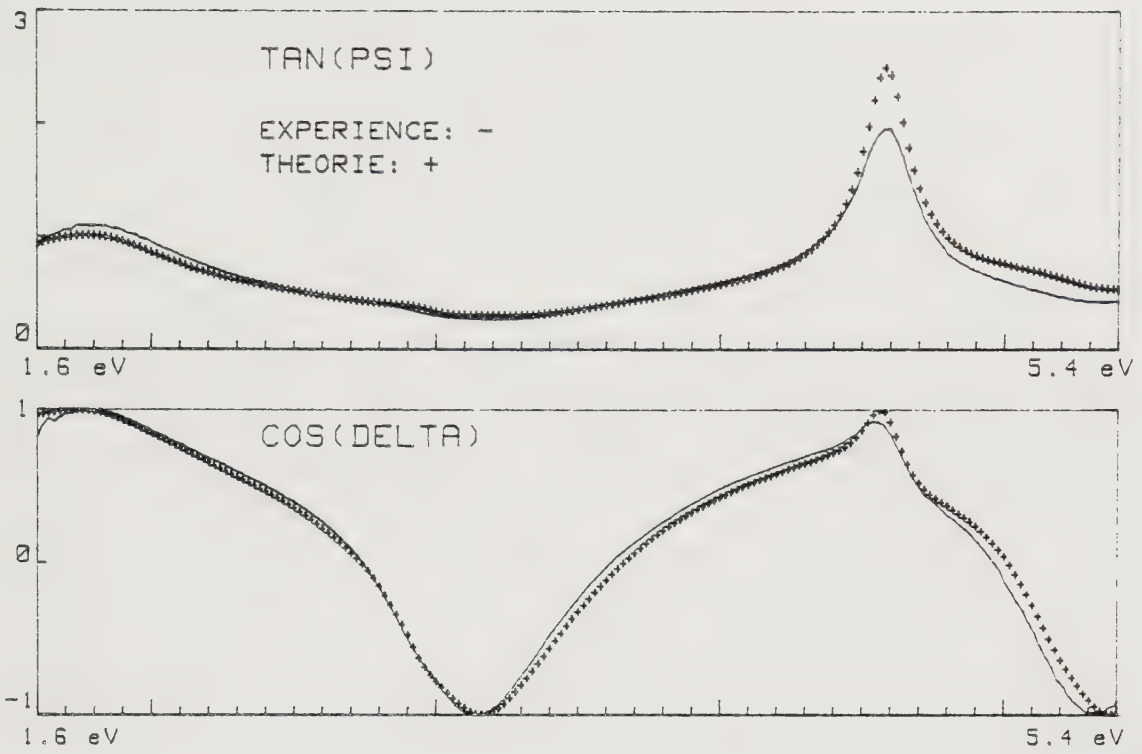


Figure 51- Comparaison entre la mesure au point B et un modèle à un paramètre : la meilleure épaisseur pour un dépôt de (85% Si_3N_4 + 15 % SiO_2) est 1040 Å.

Mais nous n'avons pas tenu compte de l'inhomogénéité d'épaisseur, paramètre dont nous proposons la prise en compte à l'annexe B. Nous expliquons dans cette annexe comment nous avons supposé une variation linéaire de pente perpendiculairement à l'axe optique, ce qui était en accord avec une observation de la variation de couleur de l'échantillon. Les épaisseurs différentes sont ramenées à un certain nombre de plateaux. On rend bien compte des variations de psi et delta dès un nombre de plateaux égal à cinq.

.../...

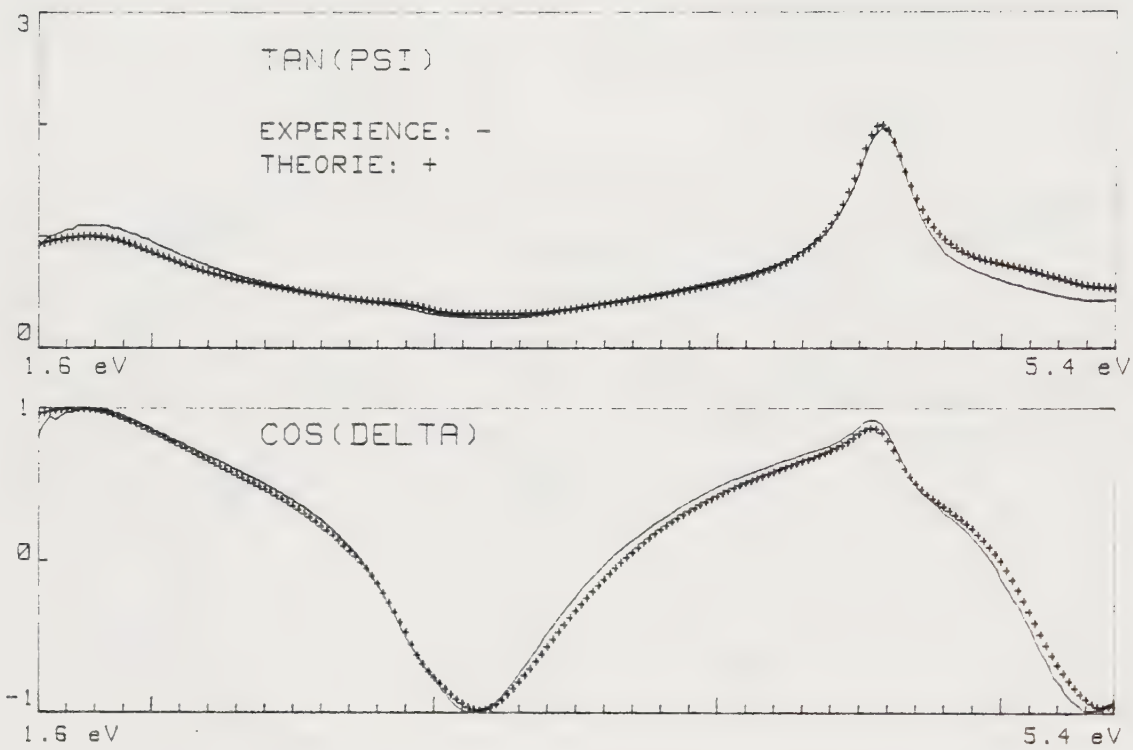


Figure 52 - Comparaison entre la mesure au point B et un modèle à deux paramètres : les paramètres sont 1035 Å de (92 % Si_3N_4 + 8 % vide) : inhomogénéité d'épaisseur de 40 Å/mm.

On obtient des accords expérience-théorie satisfaisants pour les deux modèles. Les valeurs calculées de l'épaisseur (1035, 1040 Å) et de l'inhomogénéité (40, 45 Å/mm) de ces modèles sont en bon accord avec d'autres observations (ellipsométrie cinétique, mesure directe de l'inhomogénéité). Il en serait de même pour tout modèle obtenu en composant le mélange 1 et le mélange 2. Le mélange 1 et le mélange 2 sont deux corps diélectriques. Ils sont donc essentiellement caractérisés par une variation lente de l'indice et par une absorbtion nulle. Ayant un indice identique à 4 eV, les deux corps ont une fonction diélectrique très proche dans toute la gamme de mesure, ce qui empêche de les distinguer. On ne peut donc pas dans ce cas, déterminer par ellipsométrie spectroscopique la composition exacte du film déposé.

.../...

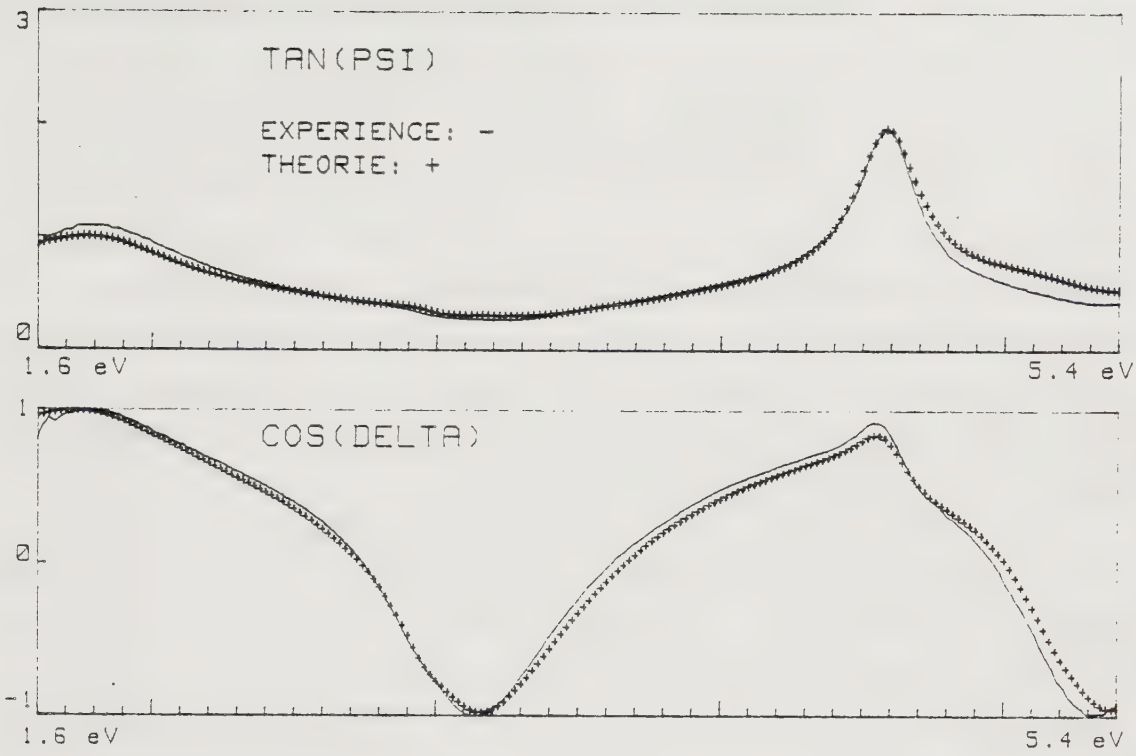


Figure 53 - Comparaison entre la mesure au point B et un modèle à deux paramètres : les paramètres sont 1040 Å de (85% SiN_4 + 15 % SiO_2) ; inhomogénéité d'épaisseur de 45 Å/mm.

Il faut donc utiliser une technique indépendante. La figure 54 montre un spectre Auger de la surface d'une couche déposée en plasma. Compte tenu des sensibilités respectives de l'azote et de l'oxygène, on peut estimer le rapport des concentrations en surface d'oxygène et d'azote à 0,1. On peut penser que cette composition se retrouve dans le volume du diélectrique. En effet les conditions de dépôt sont restées constantes et l'échantillon a été maintenu sous ultra vide entre la fin du dépôt et la caractérisation Auger (pas de réoxydation de surface).

Si on considère un mélange de silicium et de silice de façon à obtenir un rapport atomique d'oxygène sur azote égal à 0,1, on trouve des proportions volumiques de l'ordre de 89 % de nitrure de silicium pour 11 % de silice, ce qui donne un indice supérieur à 2.03. La présence d'hydrogène

.../...

est donc à l'origine d'une baisse de densité du dépôt. Il faut supposer environ 2,4 % de vide pour retrouver l'indice de 2,03, ce qui donne une composition finale de 87 % de Si_3N_4, 10,6 % de silice et 2,4 % de vide. Ce "vide" représente en fait des lacunes dues à la présence d'hydrogène dans le film. Il est difficile de convertir ceci en pourcentage atomique d'hydrogène. Néanmoins il est clair que l'indice obtenu en plasma d'azote et de silane est beaucoup plus proche de l'indice du nitrure que celui obtenu en plasma d'ammoniac et de silane, et ceci malgré des proportions d'oxygène comparables. L'incorporation d'hydrogène est donc beaucoup plus faible en plasma d'azote. Il est vraisemblable que le taux d'hydrogène est comparable à ceux indiqués par Chow et coll. (15 %). ("74").

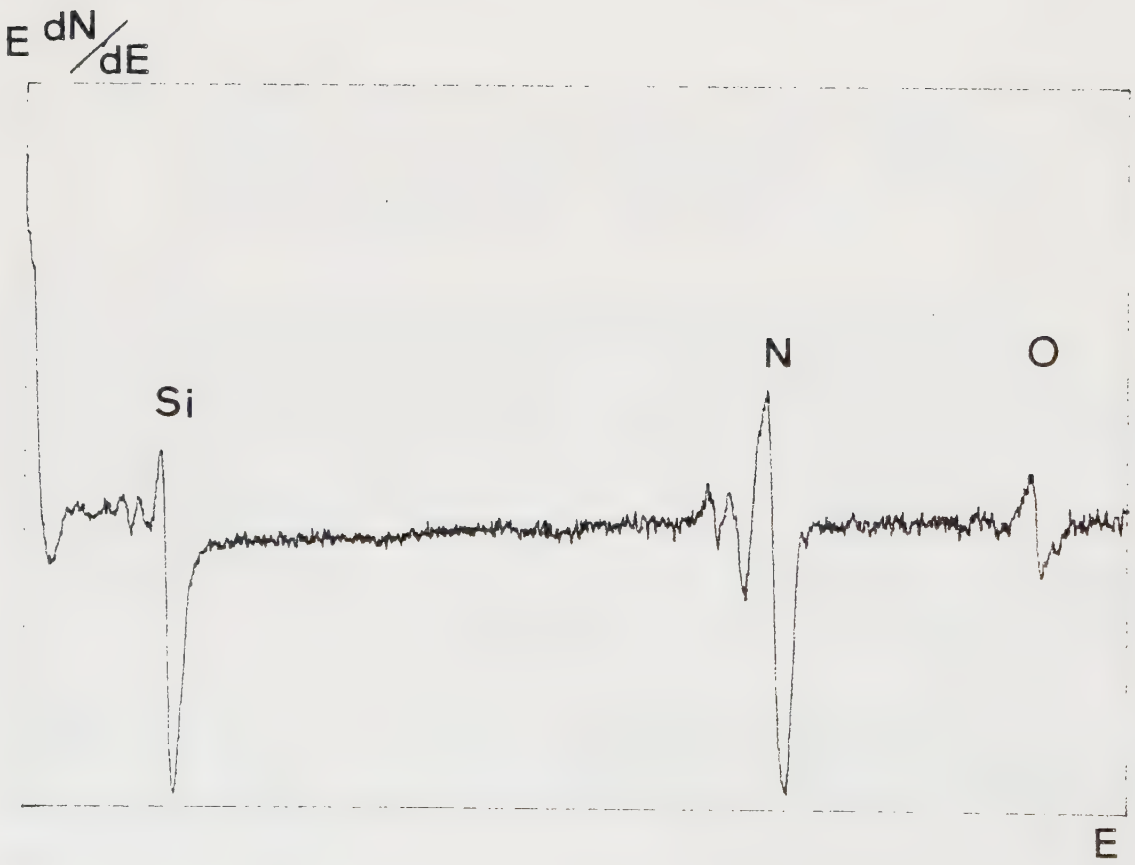


Figure 54 - Spectrométrie d'électrons Auger d'une couche déposée en plasma (SiH_4,N2).

.../...

IV - LA FACE (1,0,0) DU GaAs EXPOSEE A DIVERS PLASMAS

Nous allons exposer ici ce qui a constitué l'objet principal de notre étude : La possibilité d'obtenir une amélioration des propriétés électriques de l'interface diélectrique GaAs par des traitements de la surface à l'aide de plasmas.

Ainsi que nous l'avons déjà expliqué, notre objectif est donc de préparer une surface de GaAs exempte de contamination chimique et dépourvue d'oxyde natif. Ensuite, et préalablement au dépôt de diélectrique, nous exposerons cette surface à un plasma nitrurant (en l'occurence plasma d'azote) afin de saturer les éventuelles liaisons non satisfaites à la surface. On retrouvera donc une importante première partie traitant des possibilités de nettoyage par plasma que nous avons recherchées. Dans un deuxième temps, le comportement sous plasma d'azote sera discuté. Les conditions de dépôt et les caractéristiques du diélectrique formé venant d'être exposées, nous aborderons directement une présentation des premiers résultats indiquant une amélioration des propriétés électriques.

4.1. - Le plasma d'hydrogène

4.1.1. - Le plasma d'hydrogène sur une surface à température ambiante

Une étude de l'évolution d'une surface (1,0,0) de GaAs exposée à un plasma multipolaire d'hydrogène a déjà été reportée ("80"). Aussi nous limiterons-nous autant que possible à la présentation de quelques résultats complémentaires que la présence d'ellipsométrie spectroscopique nous a permis d'obtenir.

Rappelons d'abord brièvement les principaux résultats obtenus par P. Friedel et S. Gourrier.

La modification des angles ellipsométriques indique l'existence de deux phases dans l'évolution d'une surface de GaAs sous exposition à un plasma multipolaire d'hydrogène. Dans un premier temps (1 minute environ), l'épaisseur de diélectrique (oxyde natif + contamination carbonée) diminue. Au-delà l'évolution s'infléchit dans un sens qui correspond

.../...

à une rugosification du substrat. La surface après exposition reste oxydée, mais le carbone a été fortement réduit et même disparaît dans certains cas. Le rapport de la concentration en surface d'arsenic par rapport au gallium diminue (mesurée par l'évolution du rapport des pics Auger relatifs au gallium et à l'arsenic).

Ces résultats nous ont conduits à nous limiter à des plasmas "courts". Des échantillons isolés électriquement de la masse et non chauffés, ont été exposés à des plasmas d'hydrogène de diverses densités. Une évolution initiale allant bien dans le sens d'une réduction de diélectrique a été observée. Au bout de quelques dizaines de secondes, il y avait stabilisation des angles ellipsométriques qui étaient suivis en temps réel. Nous n'avons pas poursuivi alors les plasmas sur des échelles de temps supérieures afin d'éviter la rugosification. Les résultats présentés ici correspondent donc à des évolutions d'une durée de 20 secondes à 1 minute suivies d'une stabilisation sous plasma pendant 30 secondes environ. Dans ces conditions, une cinétique typique d'évolution est caractérisée par le passage de l'état A avant plasma à l'état B correspondant à l'arrêt de l'évolution sous plasma(stabilisation). Le point B reste stable après arrêt du plasma. La différence entre les points A et B correspond bien à une réduction d'épaisseur de diélectrique.

La vitesse d'évolution est liée à la densité de plasma qui varie en fonction de nombreux facteurs : géométrie du réacteur, caractéristiques de l'excitation (courant de chauffage et polarisation du filament (-80 V)), pression de gaz. Nous avons maintenu constants, d'expérience en expérience, tous ces paramètres hormis la pression de gaz que nous avons considérée comme le paramètre déterminant la densité relative de plasma. Pour des pressions de 3 à 4 10^{-4} Torr d'hydrogène, nous avons obtenu des densités de 6 à 8 10^{9} par cm^{3} (mesure par sonde fine de Langmuir en supposant un ion dominant H_3^+). Dans ces conditions, les vitesses de désoxydation sont de l'ordre d'une dizaine d'Angströms par minute. Avec une pression de 3 à 4 10^{-3} Torr on obtient un maximum de densité de l'ordre de 2 $10^{10}/cm^{3}$. La vitesse de désoxydation est alors d'environ 20 Å/min. La vitesse d'évolution dépend donc des conditions de plasma. Mais la forme de la trajectoire

.../...

ellipsométrique est une constante, seul variant son paramètre en temps. Un exemple typique est reproduit ci-dessous (figure 55).

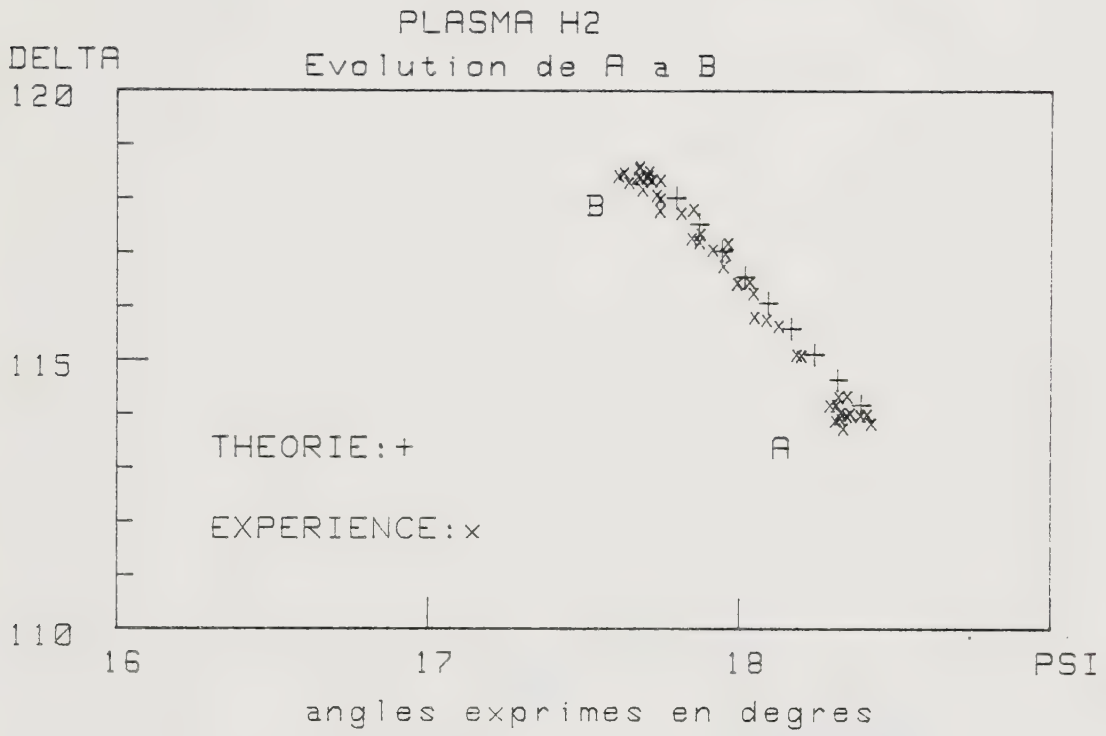


Figure 55 - Evolution au cours du plasma de la valeur des angles ellipsométriques à 4 eV : A point stable avant plasma B point stable après plasma (x) points expérimentaux (+) points théoriques correspondant à différentes épaisseurs d'oxyde de GaAs sur un substrat de GaAs cristallin avec une interface amorphe de 8 Å.
A correspond à 15 Å, B à 7 Å.

.../...

On sait que l'interface entre l'oxyde de GaAs et le GaAs cristallin n'est pas abrupte. Expérimentalement, M. Erman a déterminé l'existence d'une transition portant sur environ deux monocouches et pouvant être modélisée en ellipsométrie, par une couche de GaAs amorphe d'environ 8 Å d'épaisseur. Cette couche a été considérée comme une constante, et en quelque sorte "intégrée" au substrat. En fait, l'épaisseur de la transition varie quelque peu suivant la préparation. Mais cette variation éventuelle n'a pas de répercussion sur notre détermination d'épaisseur d'oxyde. En effet on voit (figure 56) qu'une variation de 5 Å de l'épaisseur de cet interface, (ce qui est bon ordre de grandeur de la variation), n'a pratiquement pas d'influence sur la valeur de cos Δ entre 3 et 4 eV. On peut à titre de comparaison, considérer l'effet d'une même épaisseur d'oxyde (cf figure 56). La valeur de cos Δ entre 3 et 4 eV, sera donc un critère précis de détermination d'épaisseur d'oxyde, et ceci indépendemment d'une variation éventuelle de l'épaisseur de la transition, substrat cristallin-oxyde.

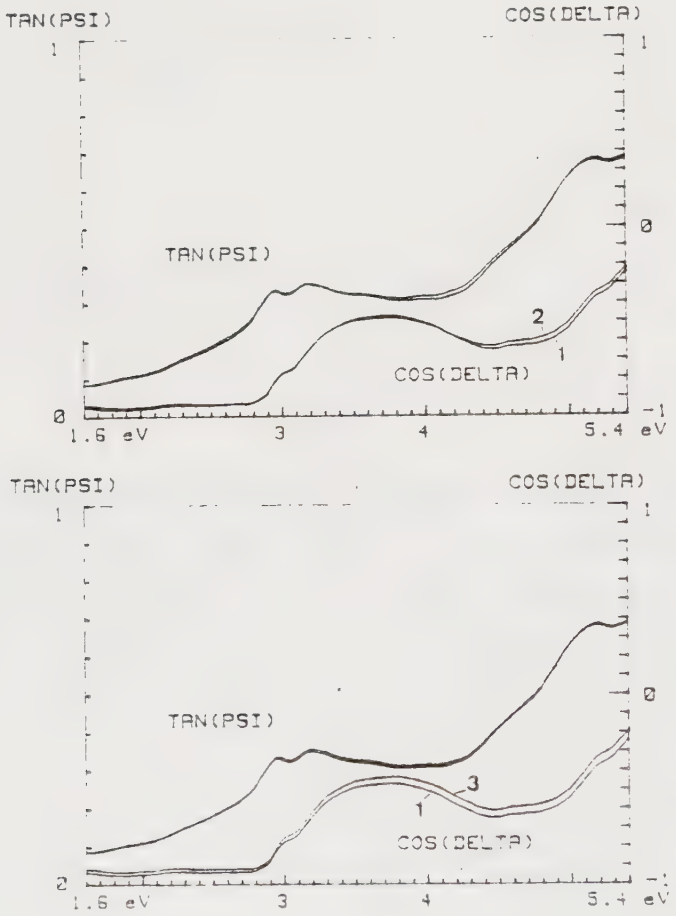


Figure 56 - 1 - spectre théorique pour un substrat cristallin (angle d'incidence 72°)
2 - spectre théorique pour un substrat recouvert de 5Å de GaAs amorphe
3 - spectre théorique pour un substrat recouvert de 5Å d'oxyde de GaAs

.../...

La détermination des épaisseurs initiale et finale de diélectrique est théoriquement possible à partir d'une cinétique (mesure à longueur d'onde fixe). Toutefois, cette évaluation est très vulnérable aux erreurs d'alignement, imprécision d'angle d'incidence ou autres paramètres. Grâce au caractère spectroscopique de notre appareillage, il a été possible de faire des mesures précises et sûres en utilisant la plage d'énergie 1,6-5, 4 eV.

Pour interpréter une mesure à longueur d'onde fixe, on est amené à approcher un point par un autre point dépendant d'un paramètre (éventuellement de deux, si l'angle d'incidence n'est pas bien connu). Pour une mesure spectroscopique, on recherche l'accord entre un jeu de deux courbes expérimentales et deux courbes théoriques ne dépendant que des seuls paramètres épaisseur d'oxyde et angle d'incidence. Une variation de l'un ou l'autre de ces facteurs agit pratiquement indépendamment. Dans notre cas, une variation d'angle d'incidence joue surtout sur la valeur de tg(psi) aux basses énergies et un accroissement d'épaisseur d'oxyde augmente la valeur de cos(delta). On peut donc déterminer la fiabilité par l'accord ainsi obtenu. Deux exemples d'accord entre courbe expérimentale et courbe théorique sont reportés pour un échantillon avant et après plasma d'hydrogène.

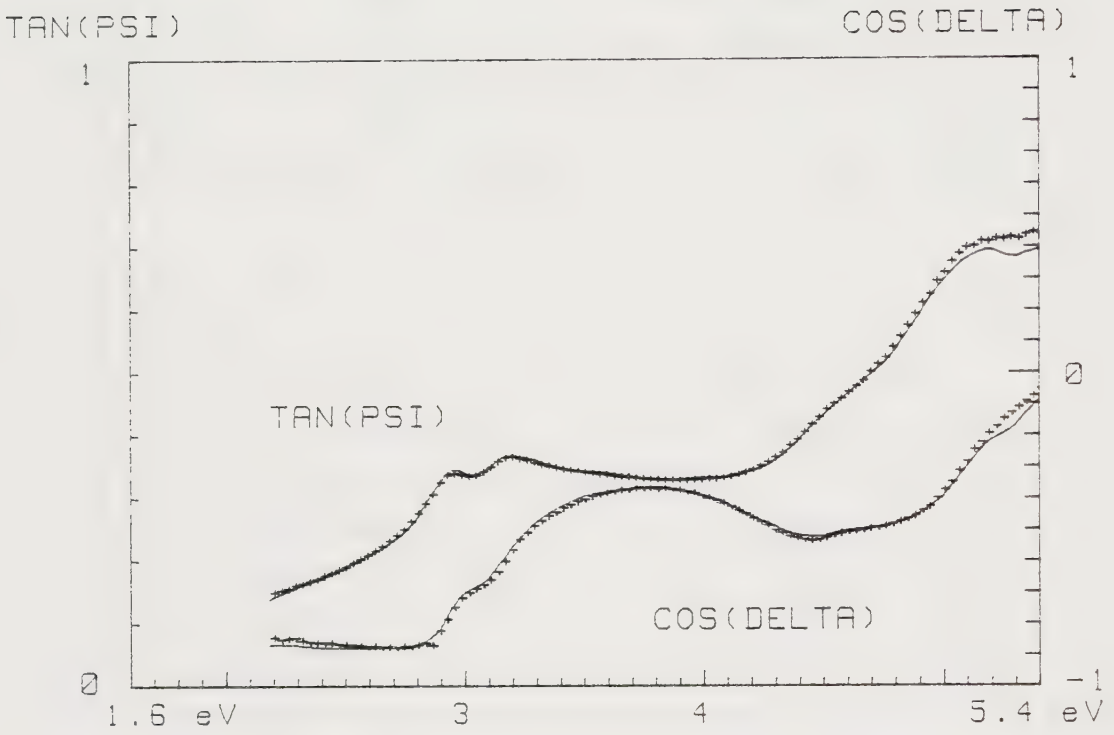


Figure 56 - Avant plasma (+) expérience, (-) théorie pour 15 Å d'oxyde sur du GaAs cristallin avec une interface de 8 Å de GaAs amorphe. (Point A de la figure 55) : il est difficile de distinguer un diélectrique (oxyde) d'un autre diélectrique (contamination carbonée). Seule une mesure complémentaire (Auger) donne une indication sur la composition chimique. En l'occurence on observe la présence conjointe d'oxyde et de carbone.

Ceci nous a permis de mettre en évidence l'existence d'une épaisseur limite préférentielle. Avant plasma, les épaisseurs de diélectrique sont très variables suivant les conditions d'introduction. Il est possible que l'épaisseur d'oxyde change d'un échantillon à l'autre. Il est de plus certain que la contamination carbonée est très variable suivant les conditions de préparation et d'introduction. Ainsi l'échantillon dont la couverture diélectrique était de 35 Å, présentait un pic Auger de

.../...

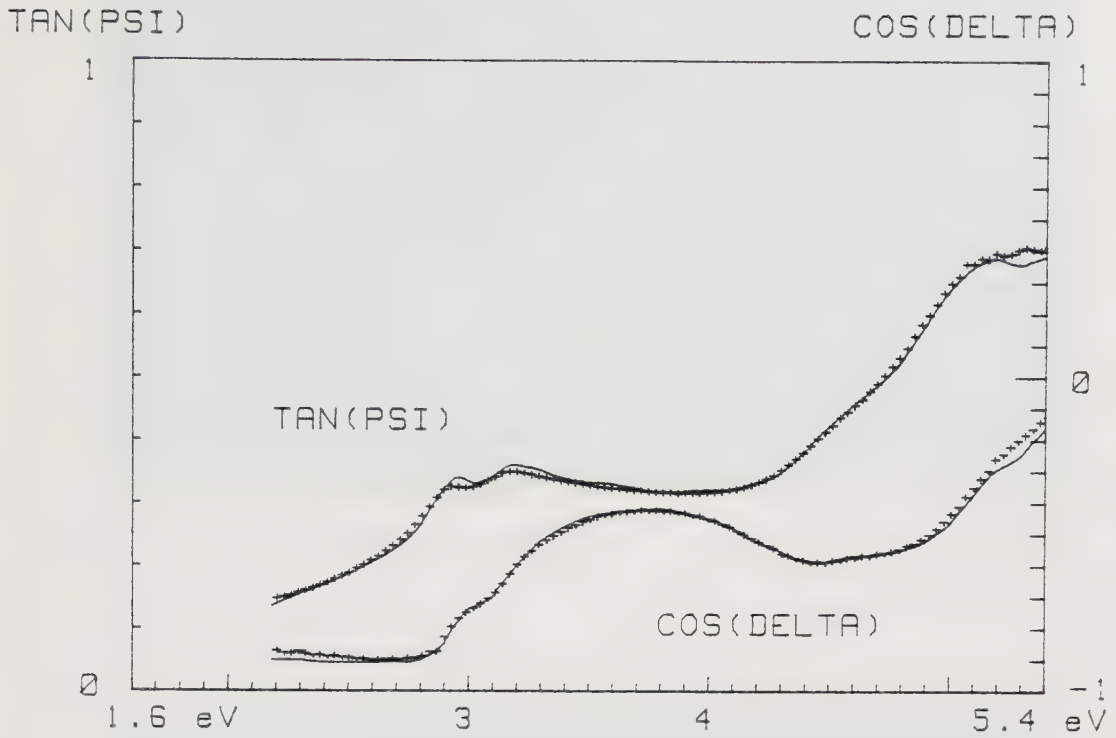
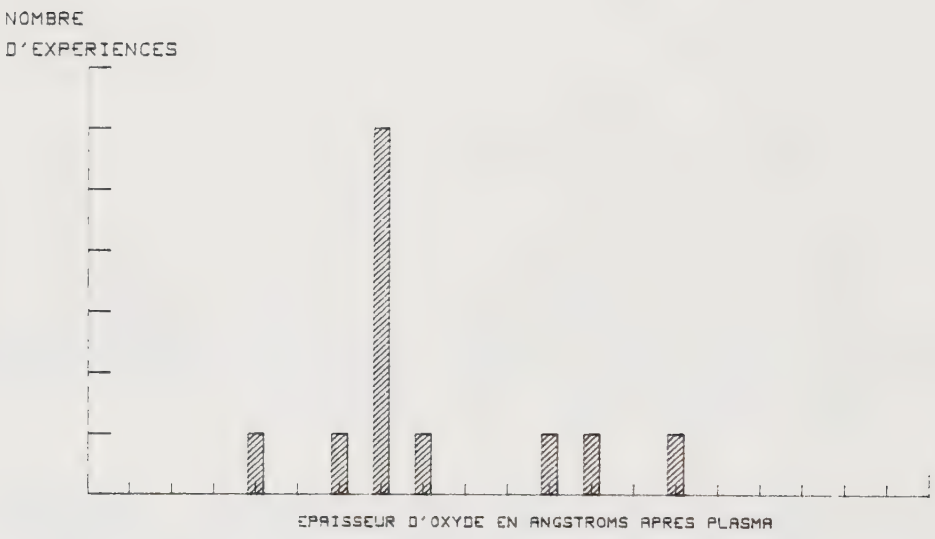


Figure 57 - Après plasma (+) expérience (-) théorie pour 7 angströms d'oxyde sur du GaAs avec 8 Å de a-GaAs interfacial. (Point B de la figure 55) : l'Auger n'indique pratiquement pas de carbone (exclusivement oxyde) (voir figure 61).

carbone plus de deux fois plus important que la moyenne. L'épaisseur de diélectrique correspondant à la stabilisation sous plasma n'est pas liée à l'épaisseur initiale mais semble tendre généralement vers 7 Å ainsi qu'en attestent les résultats ci-dessous.

.../...

EPAISSEUR (A) AVANT PLASMA	10	10	14	14	14	15	16	20	20	22	22	35
EPAISSEUR (A) APRES PLASMA	6	7	7	8	12	7	7	7	11	4	14	7



Le diagramme de diffraction RHEED avant plasma présente un diagramme de barres superposé à un fond continu important. Après plasma le fond continu diminue et l'intensité relative des barres est beaucoup plus importante.

.../...

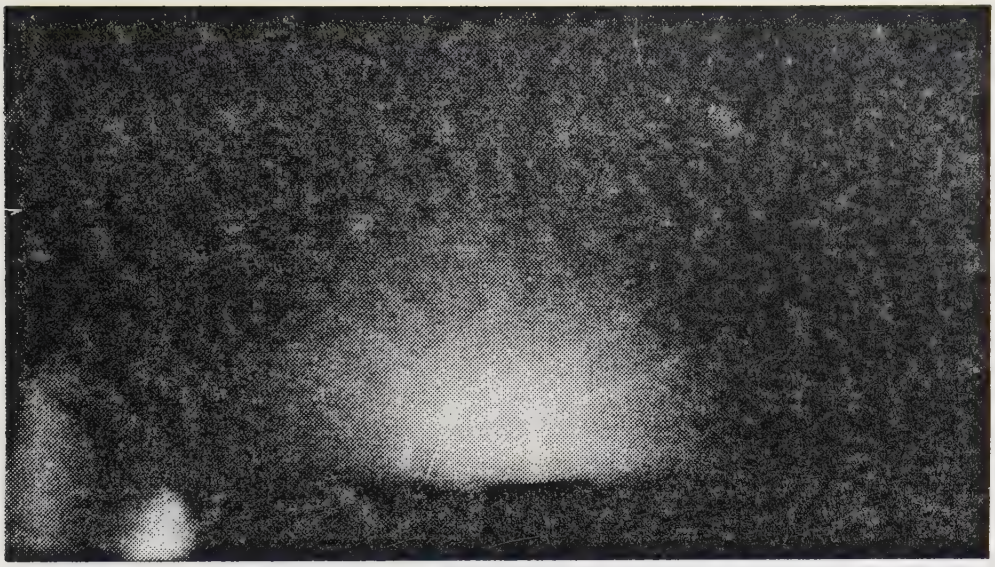


Figure 59 - RHEED avant plasma

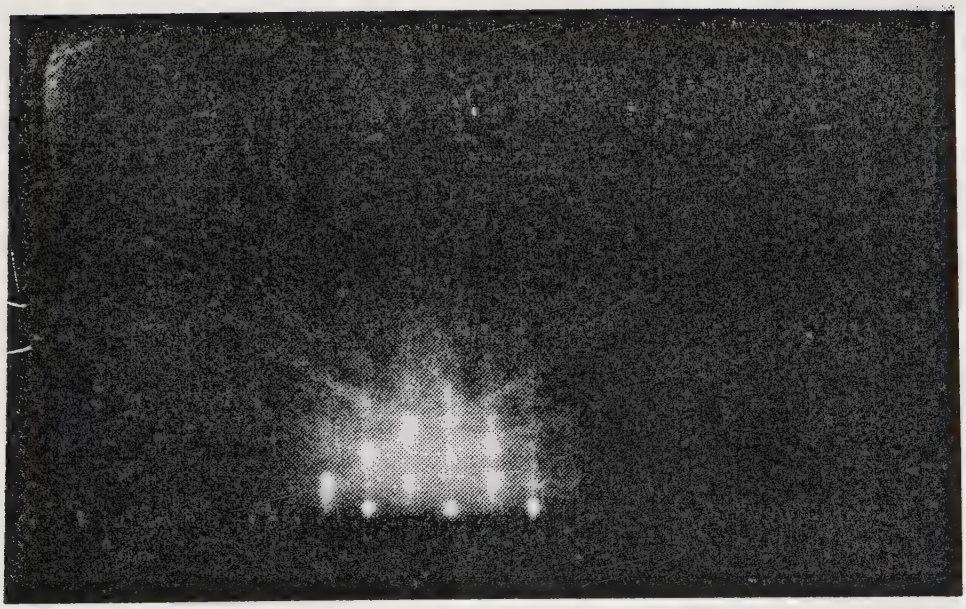


Figure 60 - RHEED après plasma

Du point de vue de la chimie de surface, nous avons confirmé par Auger la réduction avec disparition presque complète du carbone. Les rapports arsenic sur gallium (non corrigés des différences de sensibilité) étaient avant exposition de l'ordre de 0,8 à 1. Après plasma ils étaient proches de 0,7 (même tendance à la diminution que dans les observations de P. Friedel ("80") mais valeur différente sans doute due à des plasmas plus courts).

.../...

Des résultats récents de spectroscopie de photoélectrons U.V/ (hv = 72.7 eV) obtenus par S. Gourrier et al. au Laboratoire d'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique, ("82") indiquent que le plasma multipolaire d'hydrogène est un réducteur efficace de l'oxyde d'arsenic (formation d'eau et d'arsine volatils ("81").

Par contre, le rôle sur l'oxyde de gallium est moins clair. Expérimentalement après exposition au plasma d'hydrogène, on détecte toujours la présence d'oxyde de gallium. Par contre l'intensité relative de la photoémission due à l'oxyde par rapport au substrat s'inverse. Les contributions dominantes sont ,avant plasma celles dues à l'oxyde, après plasma celles du substrat. Actuellement, on ne peut pas différencier une augmentation du rapport (signal de substrat/signal de l'oxyde) due à la disparition d'oxyde de gallium de l'augmentation du signal dû au substrat à travers une couche d'oxyde dont l'épaisseur diminue.

Le plasma multipolaire d'hydrogène réduit donc le carbone et l'oxyde d'arsenic sans parvenir à désoxyder totalement la surface. Ceci est à opposer aux résultats obtenus avec d'autres types de plasma d'hydrogène ("69").

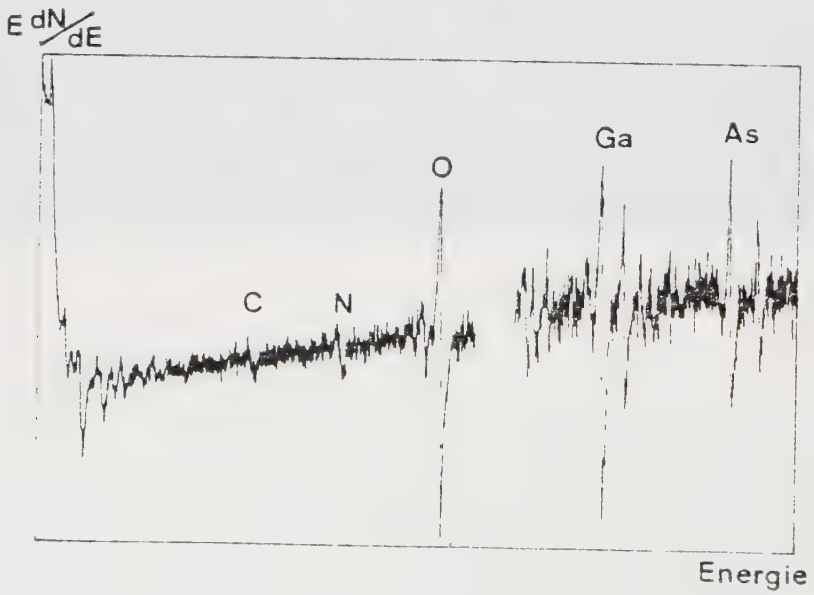


Figure 61 - Spectrométrie d'électrons Auger d'une surface de GaAs après plasma multipolaire d'hydrogène (surface à température ambiante) : les énergies varient de 0 à 530 et de 950 à 1300.

Après plasma multipolaire d'hydrogène, il est possible d'obtenir une surface chimiquement propre par chauffage à 530 °C (évaporation de l'oxyde de gallium). Mais cette température n'est pas compatible avec la présence d'éléments d'une technologie de réalisation de circuits: contacts ohmiques et a fortiori métallisations (grille ...).

Aussi avons-nous recherché une autre voie de nettoyage à des températures plus basses. Un premier candidat était le plasma d'hydrogène sur un échantillon chauffé à une température intermédiaire.

4.1.2. - Le plasma d'hydrogène sur un échantillon chauffé à 380 °C

Nous avons choisi de chauffer notre échantillon à 380°C pour plusieurs raisons. En effet cette température semble la valeur maximale encore compatible avec un processus technologique. Si elle n'est pas maintenue plus de quelques minutes, il y a compatibilité avec la présence de contacts ohmiques.

Les effets du plasma d'hydrogène sur une surface de GaAs chauffée à 380 °C sont comparables à ceux observés sur une surface à température ambiante. Mais l'"efficacite" est meilleure.

L'interprétation de la trajectoire ellipsométrique cinétique demande de connaître la fonction diélectrique, à la température de réaction, des corps mis en jeu. La fonction diélectrique du GaAs cristallin a été mesurée entre 0 et 500 °C par Erman et al. (réf. "83"). Dans l'exemple ci-dessous on vérifie que l'évolution sous plasma d'hydrogène (B-C) va dans le sens d'une désoxydation.

Mais le plus simple est d'établir l'effet du traitement par modélisation et comparaison de mesures ellipsométriques spectroscopiques réalisées à température ambiante avant et après traitement. Nous allons prendre un modèle à un paramètre (épaisseur d'oxyde). Au paragraphe 3.3.1., nous avons montré qu'on peut déterminer l'épaisseur d'oxyde natif à mieux qu'un angström. Le changement du silicium au GaAs ne change pas la sensibilité puisqu'il s'agit de deux semiconducteurs et que donc on observe des contrastes

.../...

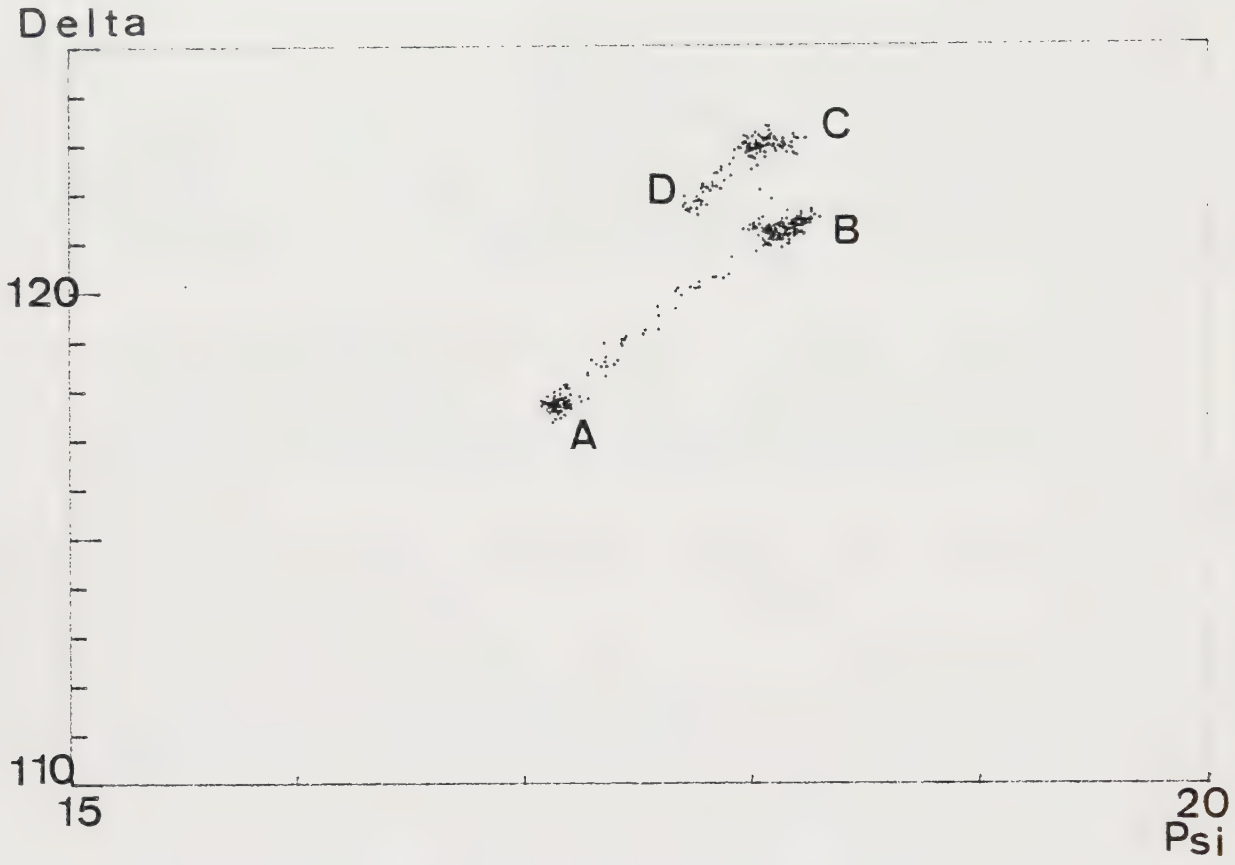


Figure 62 - Effet du plasma d'hydrogène à chaud. L'évolution de A à B correspond au changement de valeur de la fonction diélectrique à 4 eV consécutif au chauffage de l'échantillon. En B la surface est stable à la température de 380 °C sous hydrogène. Le plasma d'hydrogène provoque une évolution très rapide (quelques secondes) vers le point C. Au point C l'évolution s'arrête et le point reste stable sous plasma d'hydrogène. Si on arrête alors le plasma il n'y a pas évolution. La transformation C-D correspond au début du refroidissement après arrêt du chauffage. En D le refroidissement n'est pas terminé et l'évolution parallèle à la courbe de chauffage se poursuit.

optiques comparables, que ce soit entre les fonctions diélectriques du silicium cristallin et celle de son oxyde, ou entre le GaAs cristallin et son oxyde.

.../...

Dans l'exemple ci-dessous (figure 63), après introduction et avant traitement, la surface est recouverte de 11 Å d'oxyde natif. Après traitement l'épaisseur d'oxyde n'est plus que de 4 Å. (figure 64).

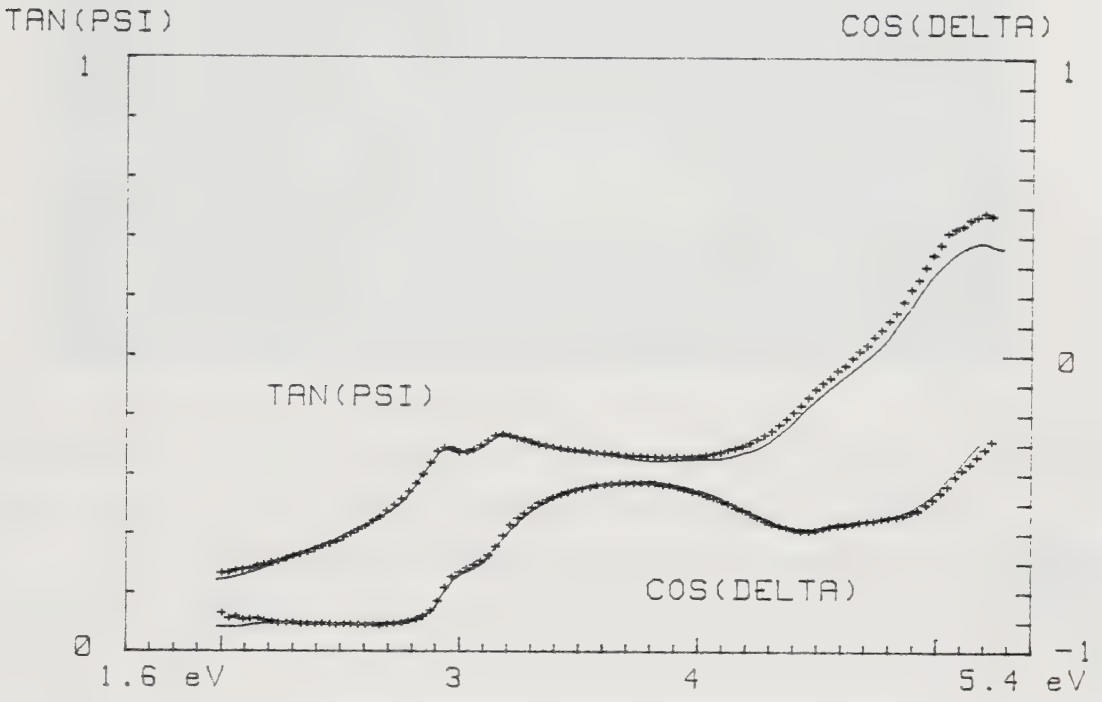


Figure 63 - Pour la surface initiale, le meilleur accord entre la courbe expérimentale (+) et la courbe théorique (-) est obtenu dans un modèle à un paramètre (épaisseur d'oxyde) pour une épaisseur de 11 Å, sur un substrat recouvert de 8 Å d'une couche de transition amorphe.

La répétition des mêmes conditions de plasma (surface à 380 °ς densité de plasma maximum (pression d'hydrogène 3 10^{-3} Torr)) a conduit à des épaisseurs d'oxyde après plasma de 4 à 6 Å. L'épaisseur résiduelle de diélectrique est donc inférieure à celle après traitement à froid (7 Å).

La spectrométrie d'électrons Auger montre une réduction systématique du pic carbone au niveau du bruit. Le rapport des pics arsenic et gallium est comparable au rapport observé après traitement à froid. Le pic oxygène est plus faible que pour un traitement à froid mais subsiste. (Voir figure 65).

.../...

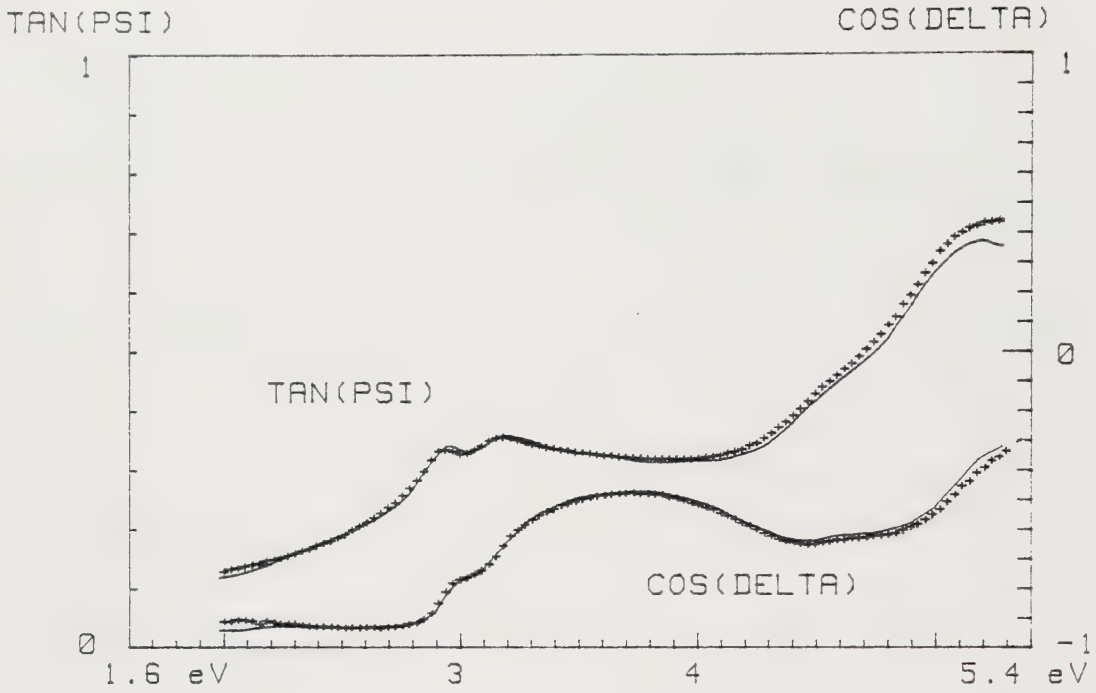


Figure 64 - Après plasma l'accord entre l'expérience (+) et la théorie (-) indique une épaisseur résiduelle d'oxyde de 4 Å, sur un substrat recouvert de la même couche de transition amorphe.

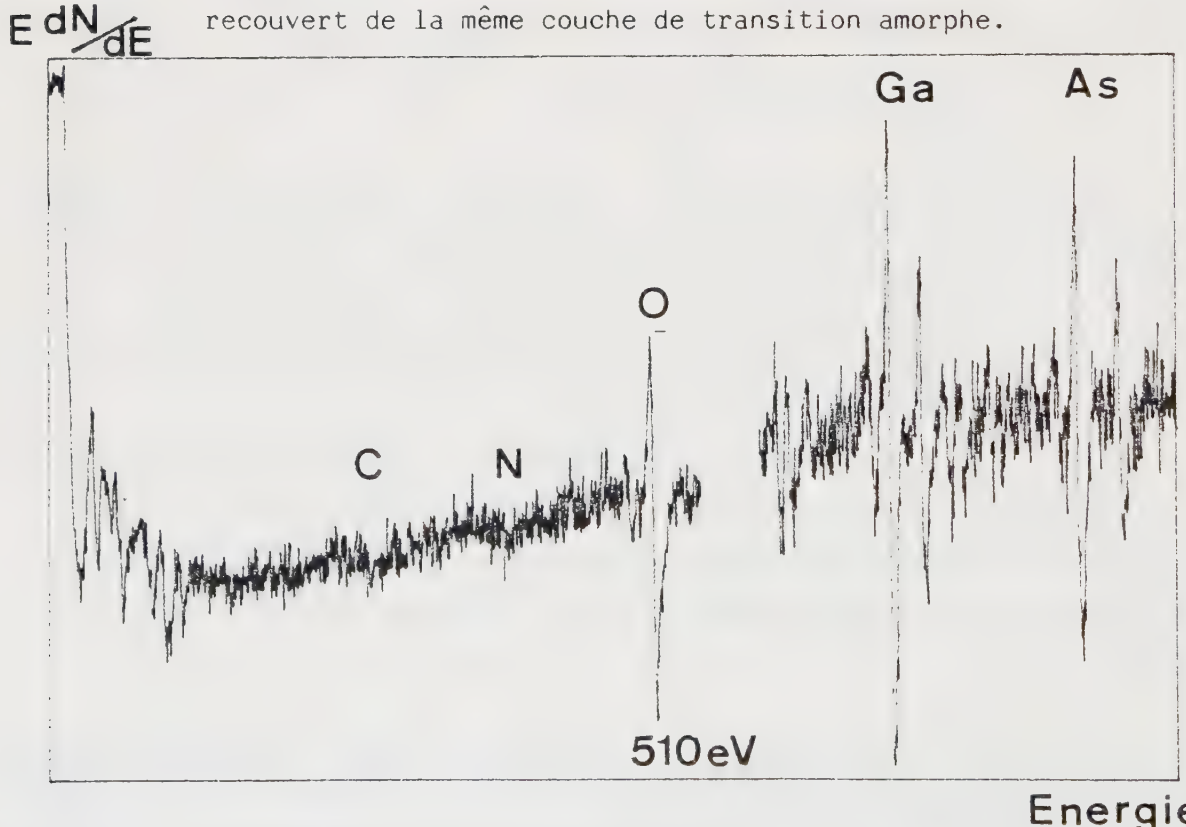


Figure 65 - Spectroscopie d'électrons Auger après plasma d'hydrogène à chaud.

.../...

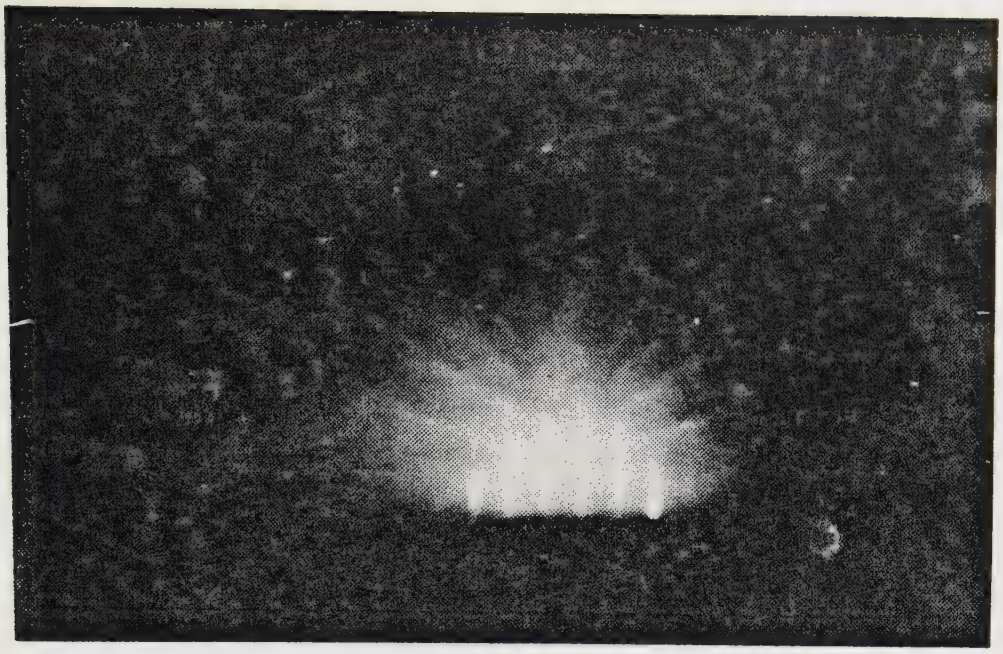


Figure 66 - Diagramme de diffraction RHEED d'une surface après plasma H2 à chaud.

Les clichés RHEED sont comparables à ceux obtenus après traitement à froid avec des barres nettement visibles (diffraction des électrons à travers la couche amorphe d'oxyde par une surface bien cristalline)(Figure 66).

Malgré nos efforts pour améliorer encore le vide de base et la pureté des gaz, il ne nous a pas été possible d'obtenir une épaisseur résiduelle d'oxyde inférieure à 4 Å. Cette épaisseur avait déjà été approchée dans un cas de traitement à froid (4 et 6 Å).

Nous pensons que même sur une surface chauffée, le plasma multipolaire d'hydrogène n'a pas ou peu d'effet sur l'oxyde de gallium. Pour expliquer l'épaisseur résiduelle inférieure, nous croyons plutôt à une meilleure réactivité sur la contamination carbonée et sur l'oxyde d'arsenic, ou à une meilleure désorption des produits de réaction. La meilleure réduction du carbone est attestée par les résultats de spectrométrie Auger. A froid, il y a toujours réduction du pic Auger relatif à l'élément carbone au cours d'un plasma d'hydrogène. Le pic Auger peut même disparaître mais

.../...

il ne s'agit pas là d'un phénomène systématique. A chaud, sur sept expériences, nous avons obtenu un pic de carbone qui n'était plus décelable dans trois cas, qui était très faible (de l'ordre de grandeur du bruit dans trois autres cas) (voir par exemple figure 65), et une surface où le pic carbone était deux fois supérieur au bruit (rapport du pic carbone sur le pic gallium 0,1).

Le plasma multipolaire d'hydrogène à 380°C est donc très efficace pour éliminer le carbone mais ne conduit pas à une désoxydation complète de la surface.

4.2. - Le plasma d'azote sur une surface imparfaitement nettoyée

L'exposition à température ambiante, à un plasma d'azote d'une surface recouverte de quelques angströms d'oxyde telle qu'elle se présente après plasma d'hydrogène à chaud ou à froid, conduit à la formation d'une couche diélectrique.

Si on observe la trajectoire en ellipsométrie cinétique (figure 67) le point initial est le point A stable avant plasma, correspondant à une surface faiblement oxydée (en l'occurence 6 Å). L'évolution de A vers B sous plasma d'azote correspond à la formation d'un film diélectrique.

La trajectoire décrite correspond parfaitement à celle obtenue en supposant une formation couche par couche d'un diélectrique. L'indice du film formé est très proche de celui de l'oxyde de GaAs (1.97 à 4 eV) puisque la pente de la trajectoire qui est déterminée par l'indice est la même que pour une oxydation. La spectrométrie d'électrons Auger montre pourtant clairement que le film formé n'est pas une couche d'oxyde (figure 69). Les résultats de spectrométrie de photoémission U.V. obtenus par S. Gourrier et coll. montrent que très probablement cette couche est composée d'un mélange de nitrure de gallium et de nitrure d'arsenic("87"). L'indice de la couche formée est proche de 2. Les valeurs connues pour l'indice du GaN varient entre 2 et 2,4 suivant les modes de préparation ("84,85,86").

.../...

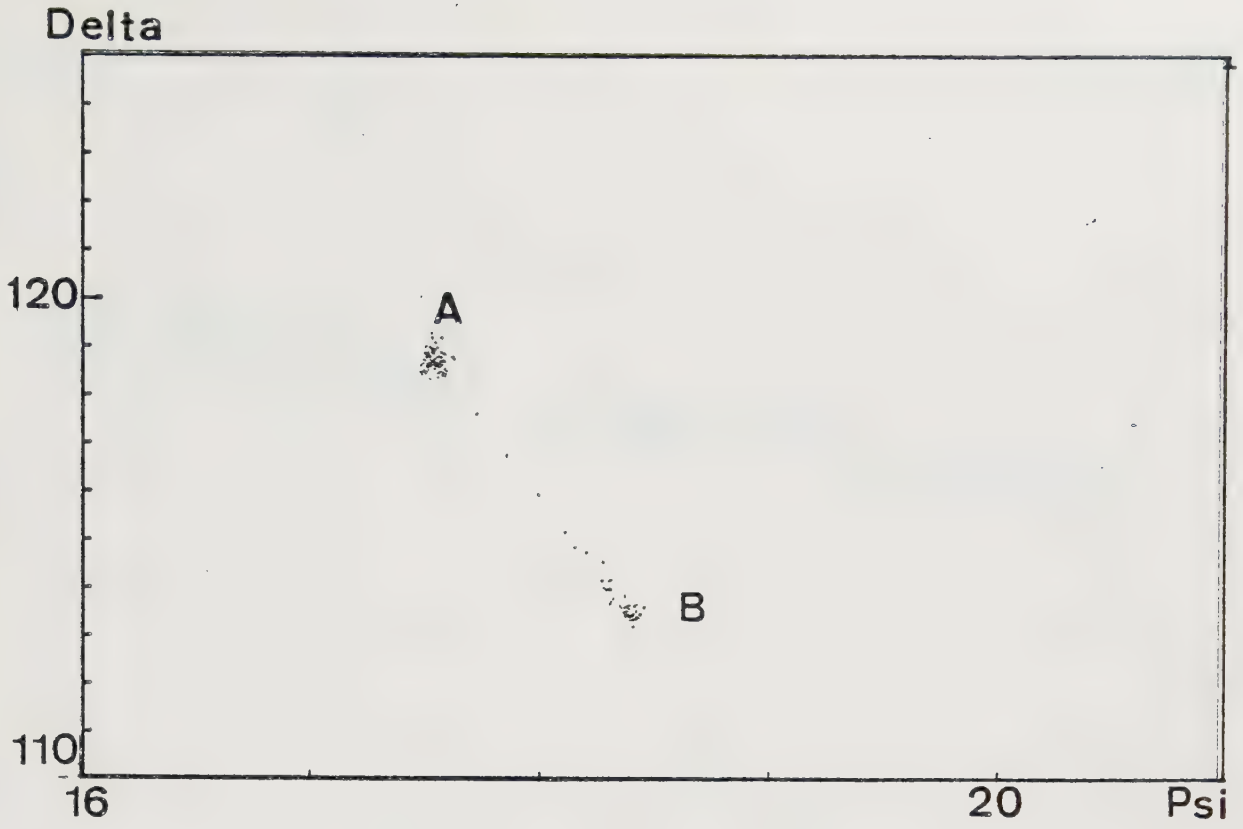


Figure 67 - Evolution sous plasma d'azote d'une surface faiblement oxydée :
A - point stable initial B - point stable final.

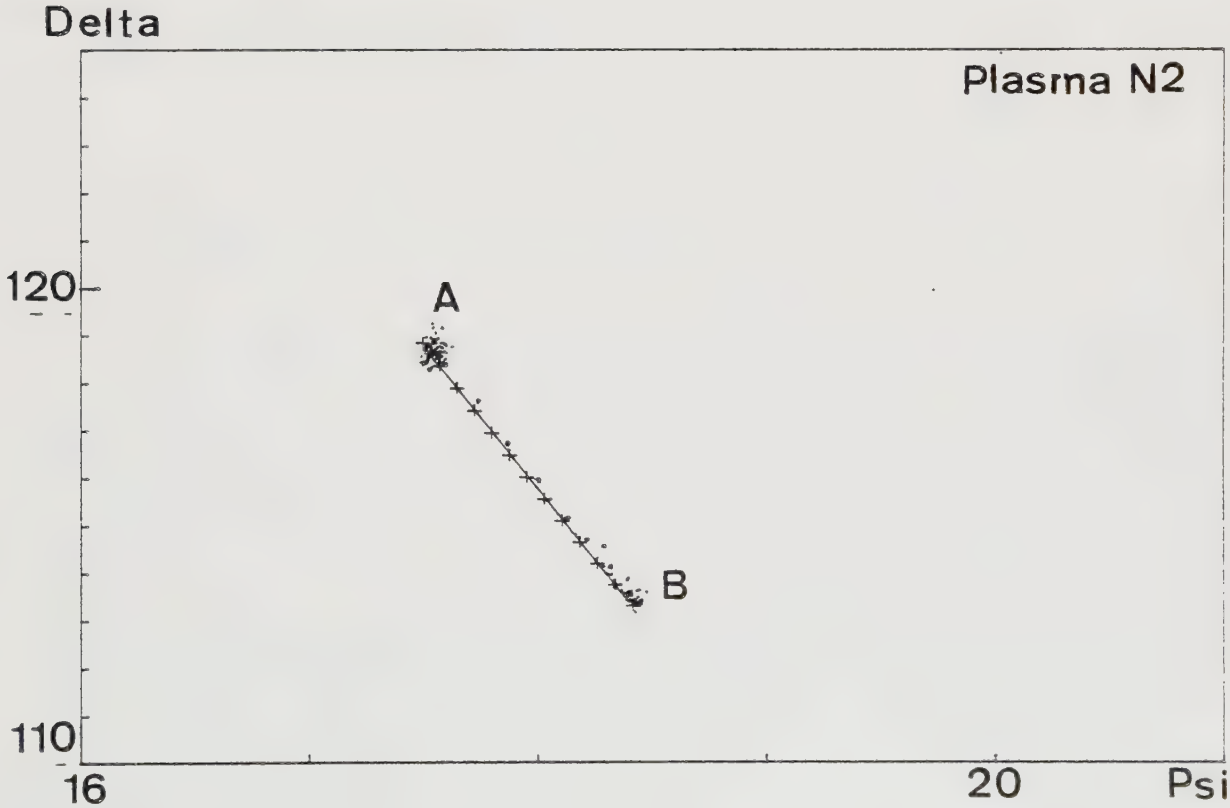


Figure 68 - Accord entre la trajectoire expérimentale (.) et théorique (+). Le point A est une surface de GaAs recouverte de 6 Å d'oxyde avec une couche d'interface amorphe de 8 Å. L'évolution de A à B est en accord avec la formation d'une couche diélectrique d'indice 2. Au point B la couche formée atteint 12 Å, et l'épaisseur totale de diélectrique est donc de 18 Å, la couche d'interface étant toujours de 8 Å.

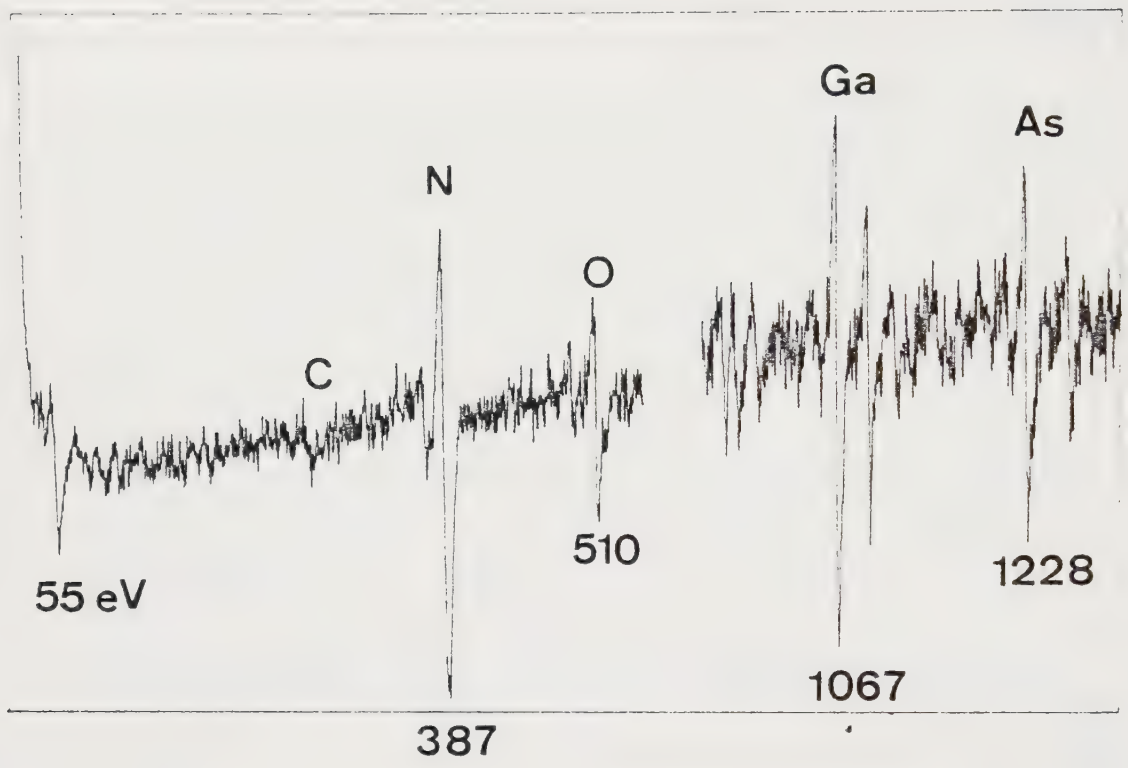


Figure 69 - Spectrométrie d'électrons Auger après plasma d'azote. Le pic à 55 eV est une transition MNN du gallium. A 1070 eV, on trouve les transitions LMM du même élément. La précision de la mesure des énergies de transition est, compte tenu des problèmes de stabilité, du 0 de notre alimentation, d'environ 2 eV.

L'épaisseur de diélectrique formé sature dans ce cas pour une valeur de 18 Å, en accord avec les résultats préalablement présentés par P. Friedel ("80"). Une représentation des valeurs de tg (psi) et de cosinus(delta) en fonction du temps montre clairement ce phénomène de saturation (figure 70). Entre l'instant 0 et l'instant t1, les valeurs de tg(psi) et cos(delta) sont constantes. Elles correspondent à un point stable dans le plan (psi, delta). A l'instant t1 la création du plasma d'azote entraine une modification rapide des valeurs de tg (psi) et cosinus(delta) (évolution de A à B). Au bout de 10 secondes environ, psi et delta atteignent de nouvelles valeurs et se stabilisent (point B). A l'instant t2 le plasma est interrompu, ce qui n'a pas d'influence sur la surface.

.../...

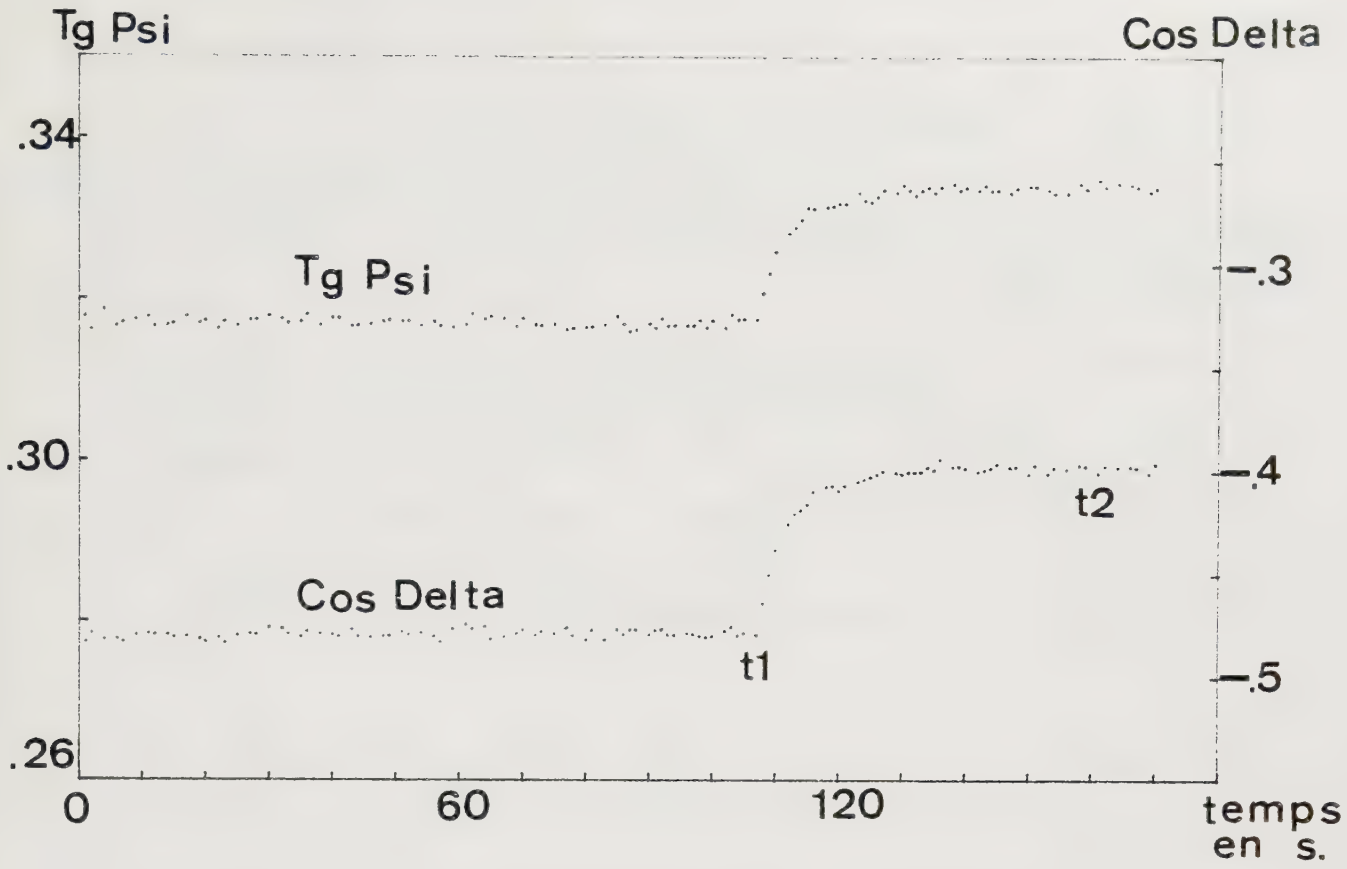


Figure 70 - Valeurs de tg(psi) et cos(delta) en fonction du temps : durée du plasma de t1 à t2.

Si on effectue alors un dépôt de nitrure de silicium, on peut se livrer à une étude des propriétés électriques de l'interface semiconducteur diélectrique qui vient d'être obtenu.

On n'observe pas de progrès par rapport à une surface recouverte de son oxyde et sur laquelle on aurait simplement déposé un diélectrique. Si on dépose des plots métalliques, la capacité de la structure MIS ne varie pas en fonction de la tension appliquée dans la gamme (-10 Volts +10 Volts), à 1MHz Il y a toujours blocage du niveau de Fermi.

4.3. - Le nettoyage de la surface par plasma réducteur

Nous avons mis au point une méthode permettant d'obtenir une surface propre de GaAs par un traitement en plasma à une température de 380 °C. La méthode est déterminée par le choix d'un gaz réducteur qui ajouté en faible proportion (3 pour mille environ) au gaz hydrogène permet d'obtenir la réduction complète de l'oxyde en plasma multipolaire.

.../...

4.3.1. - Le traitement à température ambiante

Nous pouvons étudier d'abord l'effet de ce plasma d'hydrogène auquel est ajouté le gaz réducteur sur une surface (1,0,0) de GaAs à température ambiante.

Un échantillon de GaAs est introduit dans le système expérimental. Une première mesure spectroscopique permet de caractériser l'état initial de la surface (Figure 71). Cette mesure permet de déterminer l'angle d'incidence, l'épaisseur d'oxyde et l'épaisseur de la couche amorphe de transition entre le substrat et l'oxyde (angle d'incidence 72,4° , épaisseur d'oxyde 15 Å, transition amorphe 5 Å).

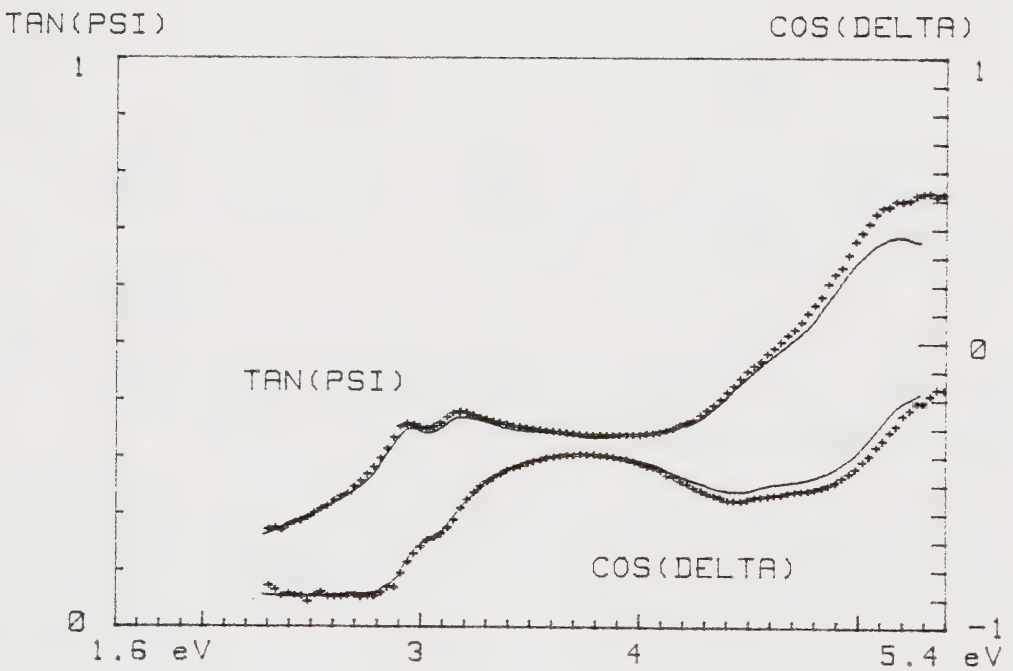


Figure 71 - Modélisation (-) d'une mesure expérimentale (+) après introduction. Le modèle est obtenu pour un angle d'incidence de 72,4° et une épaisseur d'oxyde de 19 Å sur un substrat cristallin recouvert par une couche de transition de 5 Å de GaAs amorphe. La fonction d'erreur est de 0,029.

.../...

Cet état initial correspond au point A de la figure 72. Cette figure représente l'évolution de la surface sous plasma réducteur. On peut la comparer à la figure 55 qui montrait l'évolution sous plasma d'hydrogène pur. Les valeurs légèrement différentes de psi et delta sont dues à la différence d'angle d'incidence. Ce qui est notable dans cette comparaison, c'est qu'alors que la Figure 55 montre une trajectoire essentiellement linéaire, la Figure 72 présente au contraire une nette rupture de pente au point B.

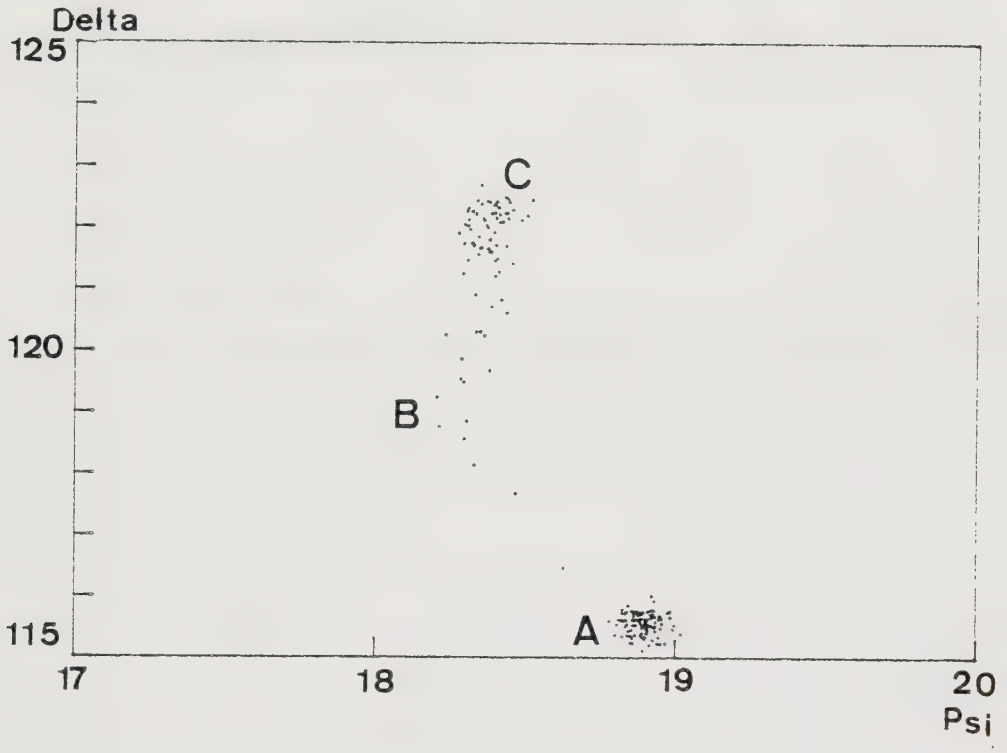


Figure 72 - Evolution de la surface sous plasma réducteur. L'état de la surface évolue du point A au point C où il se stabilise.

Considérons une autre représentation de la même courbe. Au lieu de présenter une trajectoire dans le plan (psi, delta) paramétrée en temps, traçons la valeur de tangente (psi) et de cosinus (delta) en fonction du temps (Figure 73). On voit clairement que l'évolution de A à B et celle de B à C ne se font pas à une même vitesse. Nous sommes en présence d'un phénomène très rapide (10 s) pour l'évolution de A à B et d'un phénomène plus lent (1 min. 30 s.) pour l'évolution de B à C, ce qui permet de penser que l'on peut découpler les deux évolutions.

.../...

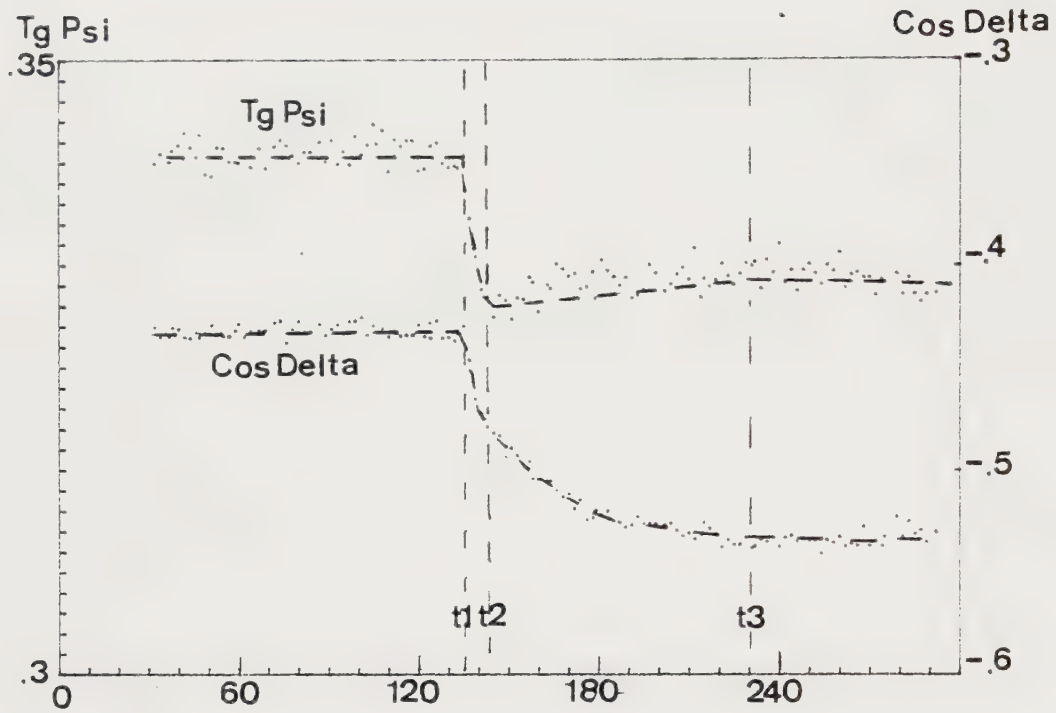


Figure 73 - Evolution de tg(psi) et cos (delta) en fonction du temps. A l'instant t1 on crée le plasma. L'évolution de A à B correspond à l'intervale t1, t2. En t2 le sens de variation de psi s'inverse et l'évolution se poursuit suivant une pente différente jusqu'à l'instant t3, où on atteint le point C.

Un Auger après plasma montre une réduction très forte des pics oxygène et carbone. Ce résultat est déjà meilleur que celui obtenu avec un plasma d'hydrogène à froid ou à chaud.

Reportons dans le plan (psi, delta) la trajectoire de désoxydation couche par couche (Figure 75). Pour un plasma d'hydrogène pur on a un bon accord avec cette courbe pour toute l'évolution. Le point S correspond au substrat cristallin recouvert d'une couche de 5 Å de GaAs amorphe. Le point initial A est bien celui obtenu pour une épaisseur de 15 Å d'oxyde comme l'indiquait une mesure spectroscopique. La trajectoire

.../...

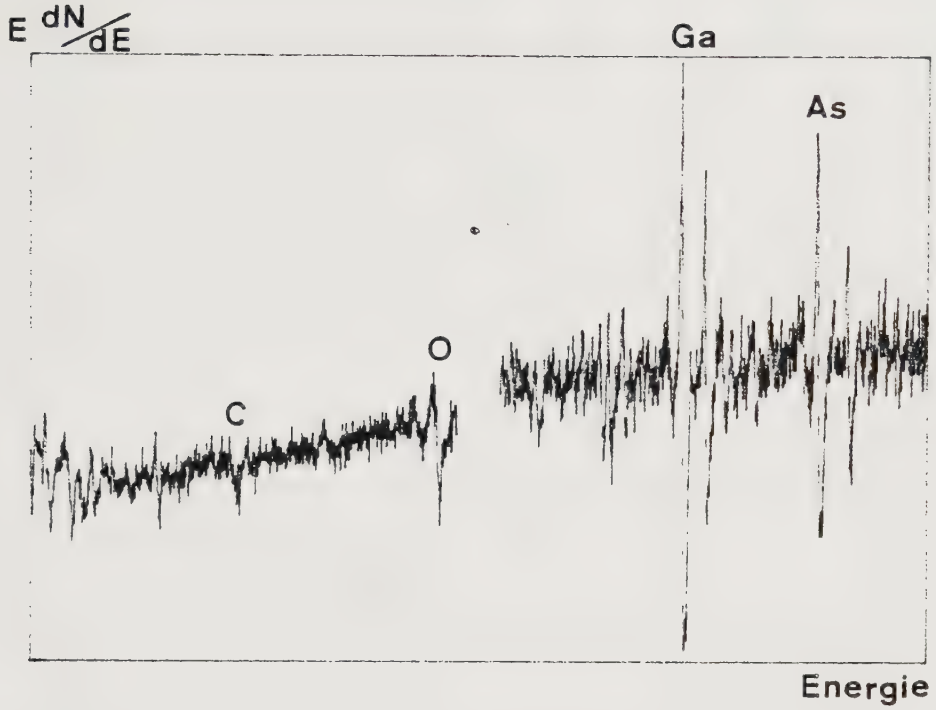


Figure 74 - Auger de la surface après exposition au plasma réducteur

A,B est en bon accord avec une courbe de désoxydation couche par couche, avec une interface de transition constante. Au point B l'épaisseur d'oxyde n'est plus que de 7 Å.

Si nous rassemblons ces observations, l'évolution A,B devient claire. En effet la durée de l'évolution (10 s.), l'épaisseur d'oxyde au point B (7 A), la désoxydation couche par couche, tout rappelle l'évolution sous plasma d'hydrogène pur. L'étape A,B correspond donc à l'action de l'hydrogène qui est présent en concentration dominante dans le plasma. Et l'étape B,C est donc l'effet du gaz réducteur que nous avons ajouté.

Nous pensons que le plasma multipolaire d'hydrogène ne réduit pas l'oxyde de gallium. Or le pic Auger d'oxygène après plasma réducteur est très faible. Tout porte donc à croire que l'étape B,C correspond à la réduction de l'oxyde de gallium par notre gaz. Mais celle-ci

.../...

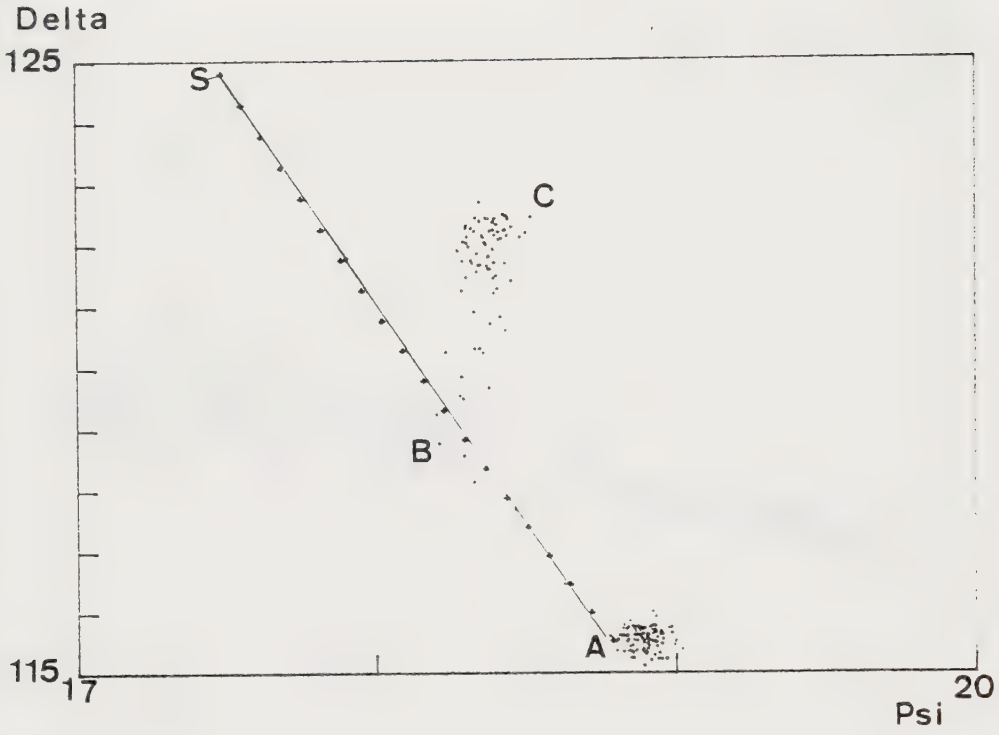


Figure 75 - Comparaison entre la courbe expérimentale et la courbe théorique de désoxydation couche par couche. La mesure est faite pour une énergie lumineuse de 4 eV. Le point S désigne le substrat cristallin de GaAs recouvert de 5 Å d'amorphe. Une diminution angström par angström (+) conduit de A à B pour un passage de 15 Å à 7 Å. Le point S se trouve dans le prolongement.

ne correspond pas à une simple réduction d'épaisseur d'oxyde. Il n'y a donc probablement pas formation d'espèces volatiles comme dans le cas de l'hydrogène sur l'oxyde d'arsenic (eau, arsine) ("81"). L'évolution B,C serait donc la réduction de l'oxyde de gallium avec formation d'un résidus non volatil.

On peut aussi se poser le problème d'interprétation sous un angle un peu différent et rechercher comment on peut expliquer la différence entre le point S (substrat cristallin avec son interface amorphe) et le point C par la présence d'un film superficiel dont il nous faut déterminer la nature. On peut imaginer l'expérience "virtuelle" qui consisterait à passer du substrat cristallin avec interface S au point C par dépôt d'une

.../...

couche inconnue. La pente de la trajectoire est déterminée par les positions de S et C. Or en annexe A, nous montrons que l'on peut déterminer, connaissant la pente de la trajectoire, la valeur possible de la fonction diélectrique du film formé. L'Auger nous prouve qu'il ne peut intervenir dans la composition du film résiduel sur la surface autre chose que du gallium, de l'arsenic, de l'oxygène et éventuellement en faible quantité un diélectrique carboné. La seule façon d'expliquer à partir de ces corps la valeur de la fonction diélectrique du film superficiel, c'est de lui donner la composition 85% d'un matériau amorphe (a-GaAs) et 15% d'un diélectrique (oxyde de GaAs).

Si on représente dans le plan (psi, delta) la trajectoire de dépôt sur le substrat d'un film de cette composition, on voit que le point C correspond à une épaisseur de 7 Å.

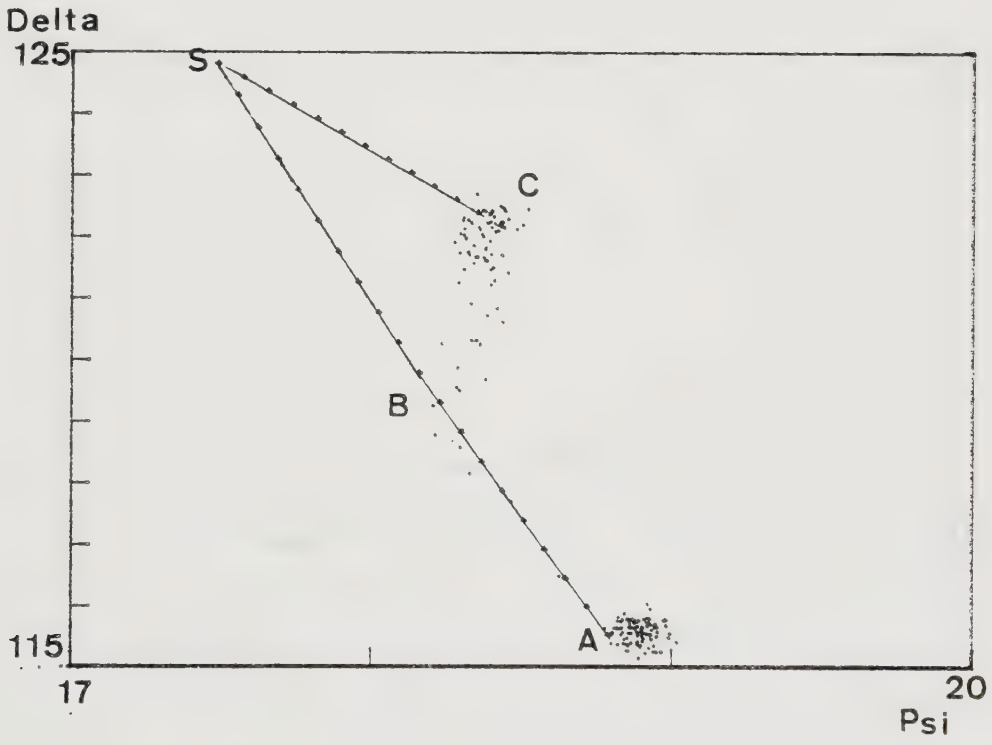


Figure 76 - (A,B,S) désoxydation couche par couche. (S,C) trajectoire de dépôt d'un film composé à 85% de GaAs amorphe et à 15 % d'oxyde de GaAs. Le point C correspond à une épaisseur de 7 Å.

.../...

Le point C est donc entièrement caractérisé à partir de la cinétique (film de 7 Å de 85% de a-GaAs + 15% d'oxyde de GaAs sur un substrat cristallin recouvert d'une couche amorphe de 5 Å).

Cette détermination se fait à partir d'une mesure à énergie fixe (4 eV). Une mesure spectroscopique est un test de validité puisqu'elle détermine si l'accord se conserve pour toute la gamme d'énergie. Si on compare une mesure spectroscopique expérimentale au point C avec le modèle de la surface elaboré à partir de la cinétique, et ceci sans nouveau paramètre "ajustable", on obtient un accord correct. La fonction d'erreur vaut 0,038. Avant tout traitement, pour un modèle supposant une épaisseur d'oxyde variable sur un substrat cristallin avec une interface amorphe de 5 Å, le minimum de la fonction d'erreur était de 0,029. Un modèle du même type, avec la meilleure épaisseur d'oxyde, conduirait, après traitement, à une valeur minimale de la fonction d'erreur de 0.052.

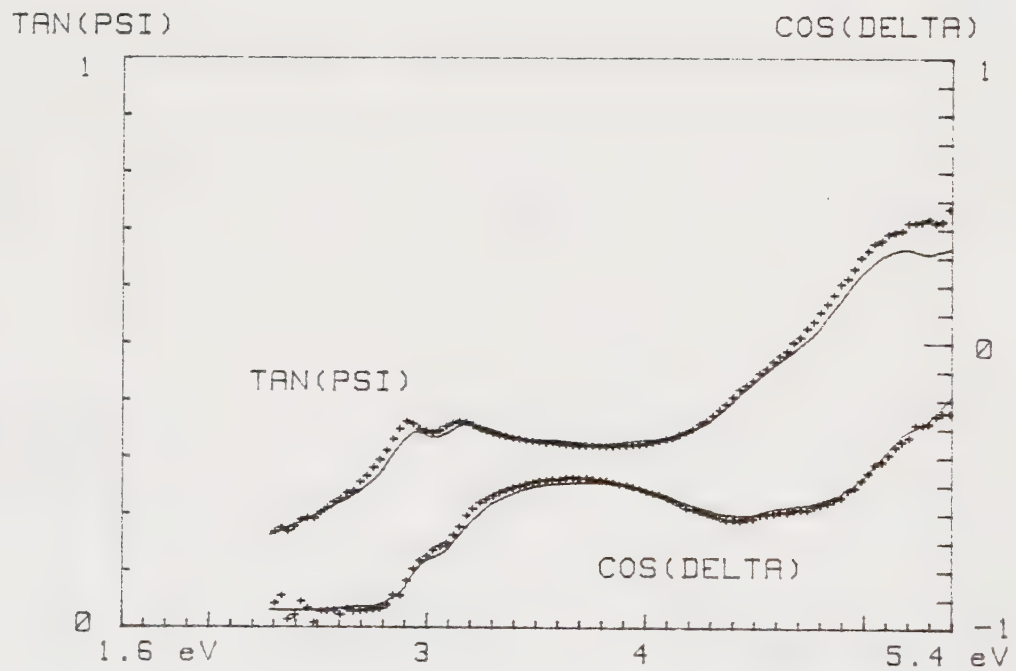


Figure 77 - Mesure spectroscopique après traitement : (+) expérience (-) théorie.

Il apparaît donc qu'il y a formation d'une couche composée d'un mélange d'un corps amorphe et d'un diélectrique. La nature exacte de la

.../...

composition de cette couche ne peut être déterminée par ellipsométrie. Une étude de spectrométrie de photoélectrons pourrait nous apporter cette information. Mais nous savons déjà par la mesure Auger que le diélectrique est un oxyde et que le corps amorphe est composé de gallium et d'arsenic sans qu'il soit possible d'en préciser la stoéchiométrie.

L'évolution B,C est donc la transformation progressive d'une couche de 7 Å d'oxyde en une couche de 7 Å d'un mélange à 75% de matériau amorphe et à 25% d'oxyde. On peut reporter la trajectoire décrite par le changement progressif de composition d'un film d'épaisseur constante (7 Å) (Figure 78).

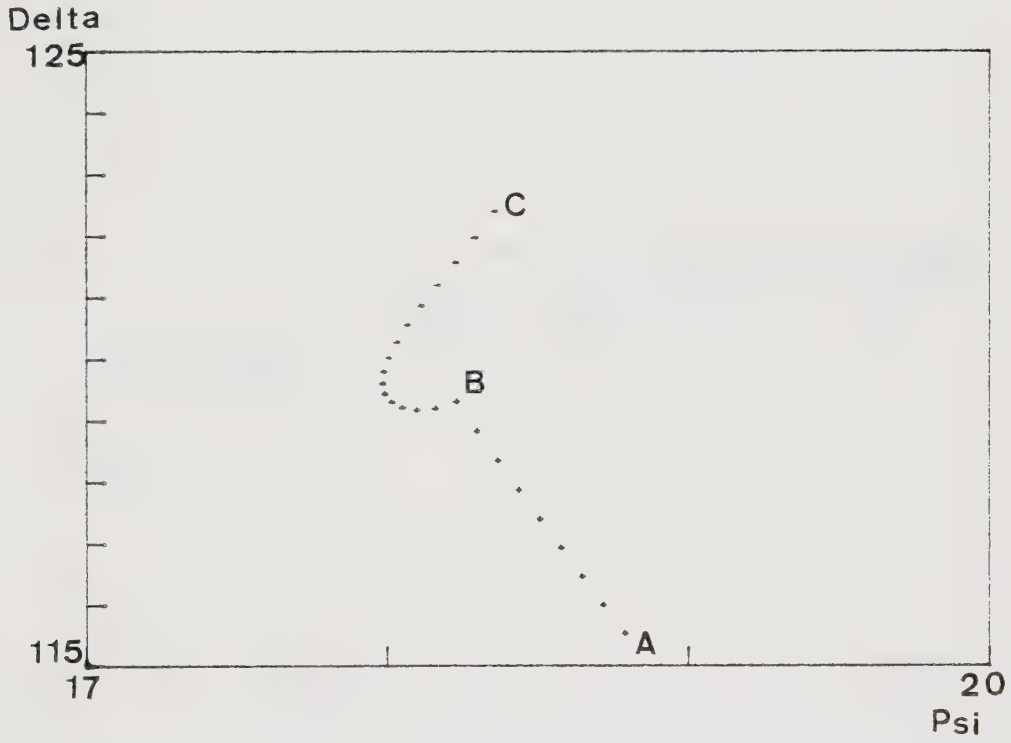


Figure 78 - Courbe théorique d'évolution : le point A correspond à 15 Å. De A à B réduction angström par angström (+) de l'épaisseur d'oxyde. En B l'épaisseur est de 7 Å. De B à C changement de composition du film. Passage de 100% d'oxyde à 15% d'oxyde et 85% d'amorphe. (chaque (+) correspond à une diminution de 5% de la fraction d'oxyde.

.../...

Apparemment, il n'y a pas parfait accord avec l'expérience où l'on n'observe pas la "boucle" de début de changement de composition (diminution initiale de psi et delta). On peut pourtant noter que les points expérimentaux dévient légèrement de la courbe de désoxydation couche par couche aux environs du point B. (Voir Figure 72 ou Figure 75). Cette déviation va bien dans le sens d'une diminution de psi et delta. Certes, cet écart peut être expliqué par le bruit expérimental, mais il est tentant d'y voir la manifestation de la déviation attendue en début de changement de composition.

Mais l'explication principale de la non observation de cette diminution initiale de psi et delta au point B réside vraisemblablement dans notre hypothèse de séparation des phénomènes de désoxydation couche par couche due à l'hydrogène et de désoxydation avec amorphisation due au gaz réducteur. En fait bien évidemment, les deux phénomènes coexistent. Pendant les premières secondes la cinétique beaucoup plus rapide de la désoxydation due à l'hydrogène fait que ce type de réaction est prépondérant. Au-delà de 20 à 30 secondes, l'hydrogène atteint sa limite de saturation ainsi que nous l'avons montré dans l'effet du plasma d'hydrogène pur et seule subsiste la réduction de l'oxyde de gallium. Mais vers le point B, la désoxydation due à l'hydrogène existe encore (la limite de 7 Å n'est pas atteinte), mais elle se ralentit. Les deux modes de désoxydation ont alors des vitesses de réaction comparables et il faut composer les deux trajectoires, ce qui explique la forme expérimentalement observée.

Nous avons donc pu mettre en évidence à partir des données ellipsométriques l'existence de deux modes de nettoyage de la surface. La première phase (suppression de la contamination carbone et de l'oxyde d'arsenic) peut être obtenue en plasma d'hydrogène pur, mais semble stimulée par la présence de l'élément réducteur (au moins pour ce qui est de la contamination carbonée). Par contre, la deuxième phase n'a été observée qu'avec le plasma réducteur. Nous comprenons cette deuxième étape comme une désoxydation plus lente du gallium, avec transformation de l'oxyde en un matériau amorphe qui demeure sur la surface. Mais par analogie avec le cas du carbone en plasma d'hydrogène nous pensons que la désoxydation complète à température ambiante doit être possible dans certains cas, puisqu'elle l'est à 380 °C comme nous allons le voir.

.../...

4.3.2. - Le plasma réducteur à 380 °C

Après exposition au plasma réducteur d'une surface de GaAs chauffée à 380 °C, la spectroscopie d'électrons Auger indique une disparition complète de l'oxyde natif et de la contamination carbonée. On a donc obtenu une désoxydation complète de la surface à une température plus basse que les procédés préalablement connus, et qui semble plus compatible avec un processus technologique.

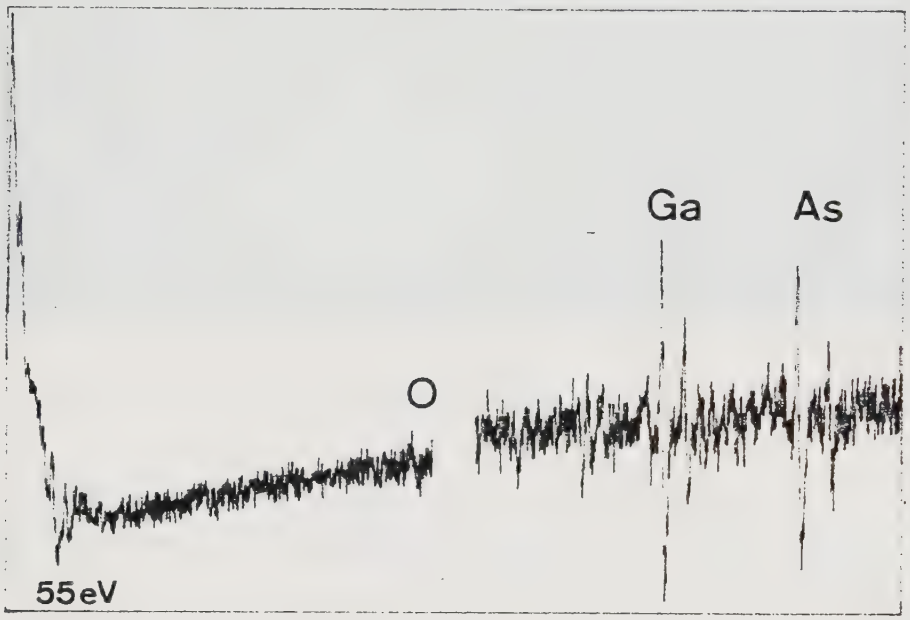


Figure 79 - Auger après exposition au plasma réducteur d'une surface chauffée à 380 °C. (55 eV transition MNN du gallium)

La figure de diffraction (RHEED) montre les barres particulièrement fines et longues significatives de la présence d'une surface bien cristalline à moins de 15 Å de la surface.
Par contre, il n'y a pas de surstructure (reconstruction).

.../...

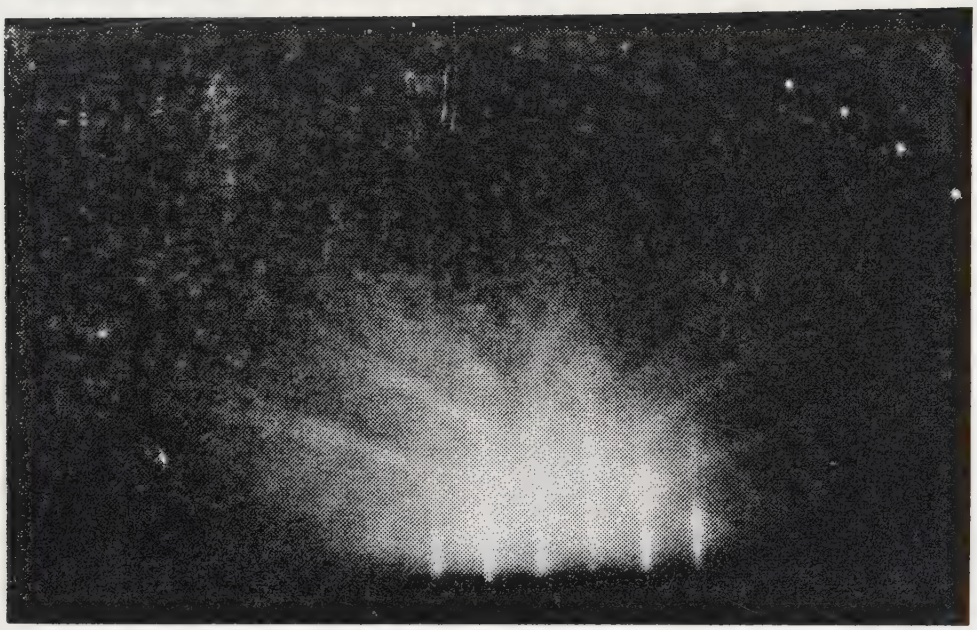


Figure 80 - RHEED après exposition au plasma

Le suivi ellipsométrique de l'évolution conduisant au nettoyage complet montre un phénomène de rupture de pente, semblable à celui observé à température ambiante.

La comparaison des deux courbes permet certaines observations.

i) - Les points A des deux figures sont de coordonnées différentes indiquant une épaisseur différente d'oxyde natif avant traitement. De même les points C sont distincts. L'état final de la surface bien que dépourvue d'oxyde ou de contamination dépend donc de l'état initial après introduction.

ii) - L'homothétie des échelles permet de comparer directement les pentes des deux courbes. On voit que les pentes A,B et B,C sont identiques dans l'une et l'autre figure. C'est la preuve de la similarité de l'évolution

.../...

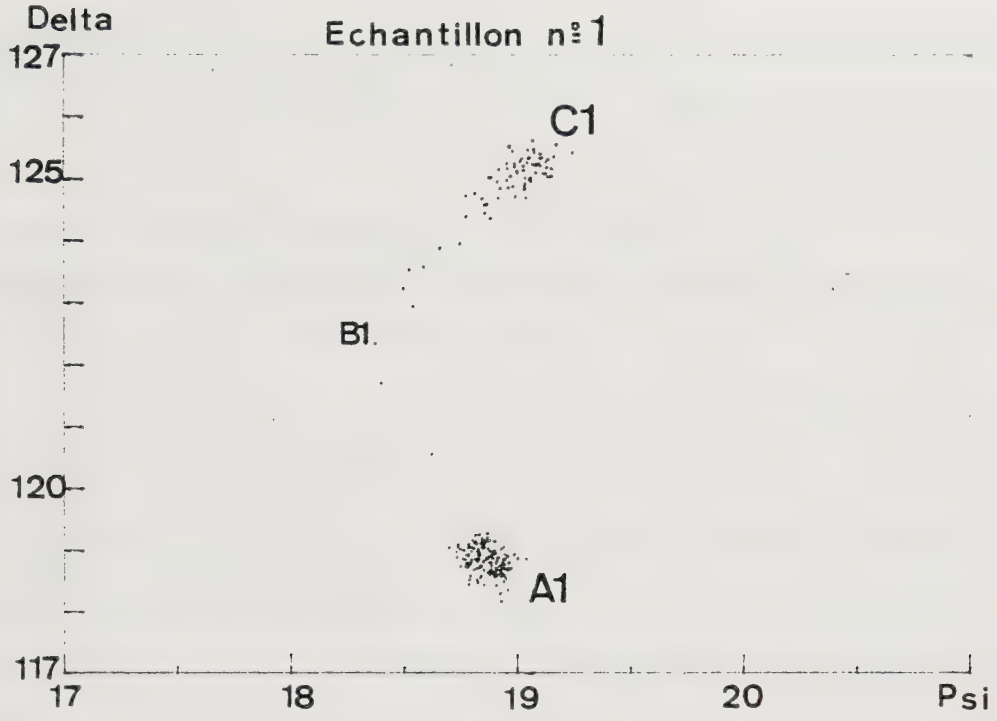


Figure 81 - Mesure à 4 eV. Evolution sous plasma réducteur d'un échantillon chauffé à 380 °C (en A1 l'échantillon est stable à 380°C avant plasma. Sous plasma il y a évolution de A1 à C1 et stabilisation en C1

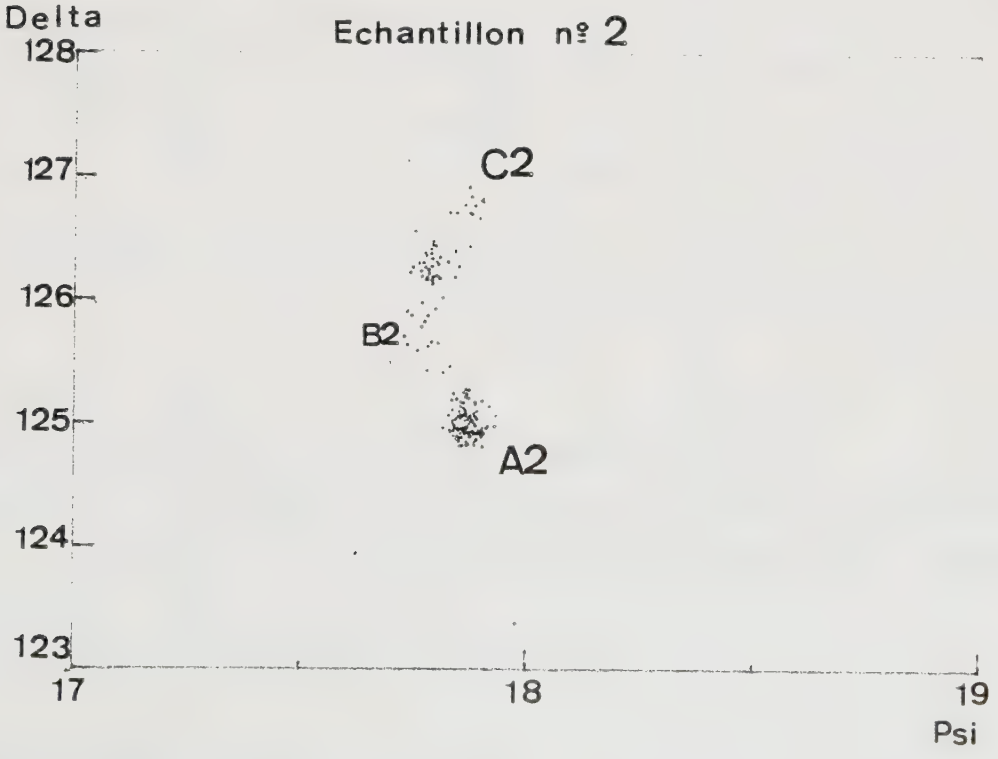


Figure 82 - Mesure à 4 eV. Evolution sous le même plasma d'un autre échantillon (A2 point stable à 380°C avant plasma, évolution de A2 à C2 et stabilisation en C2)

des deux échantillons (A-B désoxydation couche par couche (As203)) (B-C désoxydation couche par couche (Ga203)). Seules les amplitudes de variation diffèrent et dépendent de l'état initial de la surface.

iii) - Le rapport des longueurs des segments (A,B) et (B,C) est sensiblement constant. Une explication vraisemblable de ceci est sans doute l'existence d'un rapport constant entre l'oxyde de gallium et l'oxyde d'arsenic dans l'oxyde natif.

Pour interpréter ces trajectoires, on peut les représenter dans le plan psi, delta (figure 83). On voit que les points A1, B1, A2, B2 sont alignés. C'est la preuve qu'ils peuvent être interprétés comme représentatifs des points pour quatre valeurs d'épaisseurs différentes, d'une couche d'un même corps déposé sur un substrat.

La pente de la droite A1, B1, A2, B2 correspond bien à une désoxydation couche par couche (réduction d'épaisseur de diélectrique).

La pente de la droite C1, C2 se rapproche de celle liée à la création d'un film amorphe (a-GaAs) sur la surface. Toutefois, bien que le bruit expérimental empêche de déterminer précisément la pente de la droite C1, C2, il semble qu'il s'agisse d'une couche plus absorbante. La partie imaginaire de a-GaAs est environ égale à 14 pour 4 eV à 380 °C, et celle du film créé peut être estimée comprise entre 16 et 19 .

Cependant l'interprétation des mesures cinétiques à 380 °C ne peut être très précise quantitativement.

En effet,

i) le chauffage du porte échantillon peut se traduire par des déformations mécaniques conduisant à une modification de l'alignement, et risquant d'introduire une erreur systématique dans les mesures.

.../...

ii) Les fluctuations éventuelles (faibles) de température se traduisent par une modification d'origine thermique.

iii) Les fonctions diélectriques des corps chauffés à 380 °C ne sont pas connues avec la même précision qu'à température ambiante.

Pour toutes ces raisons, il est difficile de déterminer exactement la nature des points S, C1, C2. Cependant la modification des angles ellipsométriques est bien due à une transformation de l'échantillon. De même qu'à température ambiante, on observe une phase de désoxydation couche par couche, suivie d'une phase d'évolution de la surface, qui peut être comprise comme une transformation de l'oxyde résiduel en un corps amorphe.

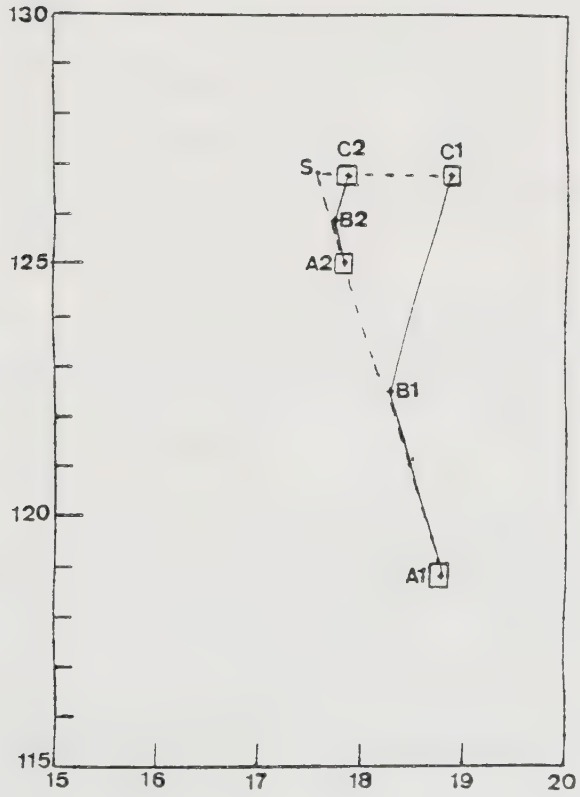


Figure 83 - Représentation des points caractéristiques des mesures cinétiques sur les échantillons 1 et 2.

.../...

Pour connaître mieux la structure de l'échantillon après plasma, on peut étudier les mesures spectrométriques qui sont réalisées à température ambiante avant et après exposition.

Considérons par exemple l'échantillon n° 2. Avant plasma, l'épaisseur d'oxyde natif est de 8 Å et la couche amorphe de transition a une épaisseur de 6 Å.

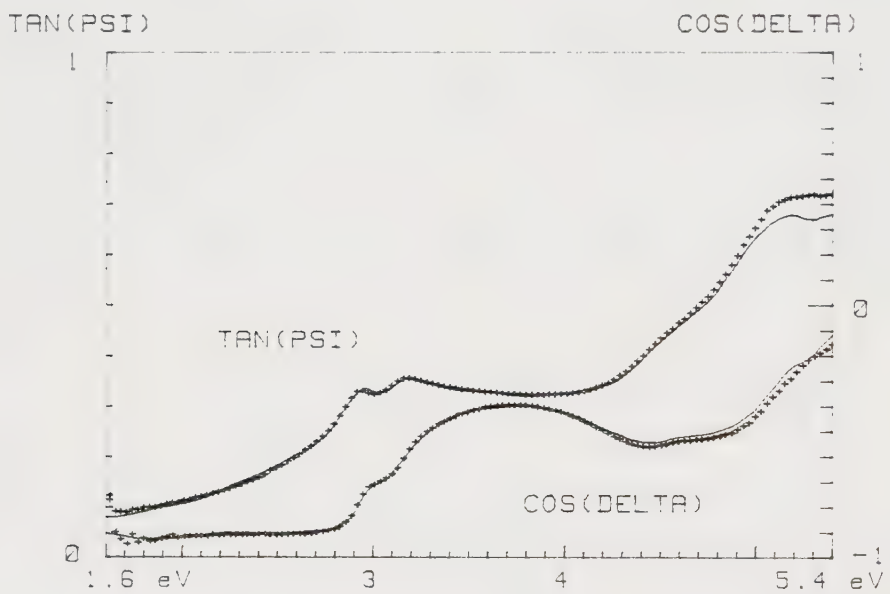


Figure 84 - Mesure spectroscopique avant exposition (+) et comparaison avec un modèle supposant 8 Å d'oxyde natif avec une transition amorphe de 6 Å (-).

Après plasma la mesure spectroscopique n'est pas en accord avec la courbe théorique pour une surface propre parfaitement cristalline calculée à partir de notre fonction diélectrique de référence.

Certes, on pourrait considérer que l'absence de corps différents de l'arsenic et du gallium sur la surface (établie par Auger) permet de définir la surface propre comme étant celle obtenue après traitement.

.../...

On pourrait alors extraire des mesures après nettoyage une valeur pour la fonction diélectrique du substrat. Mais cette hypothèse est contredite par la dépendence de l'état final (après traitement) en fonction de l'épaisseur d'oxyde avant traitement. Il faut donc supposer la présence d'une couche perturbée sur le substrat. Cette couche se crée pendant la réduction de l'oxyde de gallium (B-C) et on pourrait imaginer qu'elle est composée de gallium. Cependant cette supposition est clairement contredite par l'ellipsométrie spectroscopique et peut être rejetée (le film n'est pas caractérisé par une partie réelle de la fonction diélectrique négative et une partie imaginaire positive (caractère métallique du gallium) mais par une partie réelle et imaginaire toutes deux positives).

Ce film apparaît comme optiquement proche de l'arséniure de gallium à l'état amorphe. Mais comme nous l'avons déjà noté, l'absorption du film est plus grande que celle du GaAs amorphe, ce qui ne peut pas être expliqué par des mélanges physiques de GaAs amorphe et de GaAs cristallin. La couche formée qui est composée de gallium, d'arsenic et éventuellement d'hydrogène, a donc une structure qui se rapproche de celle de l'arséniure de gallium amorphe, mais en diffère par la présence de liaisons chimiques conduisant à une plus grande absorption. Notre connaissance imprécise de la fonction diélectrique de la couche formée, se traduit par une incertitude sur l'épaisseur de cette couche qui peut cependant être évaluée à une dizaine d'angströms.

La figure 85 montre une modélisation obtenue en utilisant pour la couche perturbée une fonction diélectrique obtenue en augmentant la partie imaginaire de la fonction diélectrique du GaAs amorphe, afin d'être en accord avec l'évolution cinétique à 4 eV.

Cette augmentation arbitrairement uniforme n'est qu'un moyen de calcul, permettant d'estimer l'épaisseur de la couche formée. Visiblement, nous n'avons pas généré ainsi la bonne fonction diélectrique aux environs de 3 eV. On peut cependant considérer qu'il s'agit là d'une première approximation, et estimer que la valeur de l'épaisseur de la couche perturbée est de 10 $\mathring{A} \pm 4 \mathring{A}$.

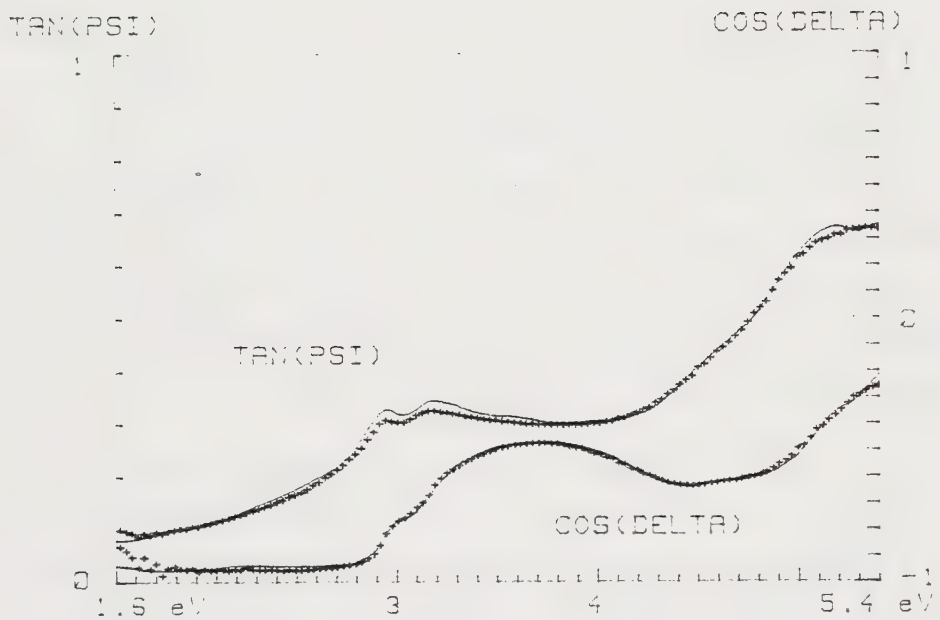


Figure 85 - Echantillon n° 2
Mesure (+) sur la surface après nettoyage complet.
Le modèle (-) est obtenu pour un substrat cristallin de GaAs recouvert d'une couche de 10 Å dont nous avons arbitrairement généré la fonction diélectrique en augmentant de 4 la valeur de la partie imaginaire de fonction diélectrique du GaAs amorphe.

4.3.3. - Nitruration d'une surface complètement nettoyée

L'exposition à un plasma d'azote d'une surface nettoyée conduit à la formation d'un film de nitrure natif.
La trajectoire expérimentale est équivalente à une formation de diélectrique couche par couche avec une légère courbure initiale allant dans le sens d'une augmentation de largeur de l'interface.

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, la surface, après nettoyage est recouverte d'une couche d'une dizaine d'angströms de matériau amorphe et absorbant.

.../...

L'exposition au plasma d'azote créé une couche superficielle de diélectrique, mais cette création s'accompagne d'une perturbation de la couche sous jacente. S'il n'y avait pas cette perturbation due à la nitruration, la seule transformation de la couche amorphe en diélectrique ferait décrire une trajectoire de transformation de matériau amorphe en diélectrique, très voisine de la trajectoire CB de la Figure 82, mais décrite en sens inverse. La perturbation due à la nitruration fait qu'optiquement l'épaisseur de l'interface se maintient ou augmente même très légèrement. La nature chimique de cet interface est très probablement différente de celle de la couche superficielle avant nitruration. Cependant l'ellipsométrie ne permet pas de la préciser. Il faut cependant noter que la courbure initiale de la trajectoire n'a été observée que dans le cas du nettoyage complet. Elle peut s'interpréter comme une augmentation légère de l'épaisseur de l'interface. Si on tient aussi compte de la couche perturbée déjà présente sur la surface avant nitruration, on voit que, comme dans le cas du silicium, la transition entre le nitrure et le GaAs est plus épaisse que la transition entre l'oxyde et le GaAs.

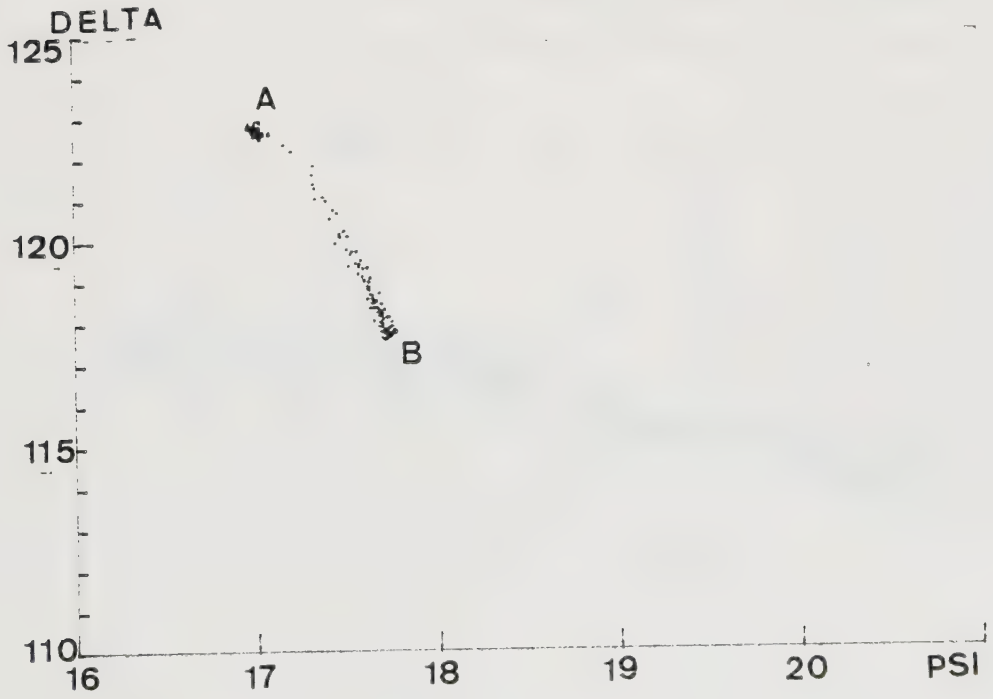


Figure 86 - Mesure à 4 eV. Trajectoire décrite pendant l'exposition au plasma d'azote (évolution de A à B et saturation en B).

.../...

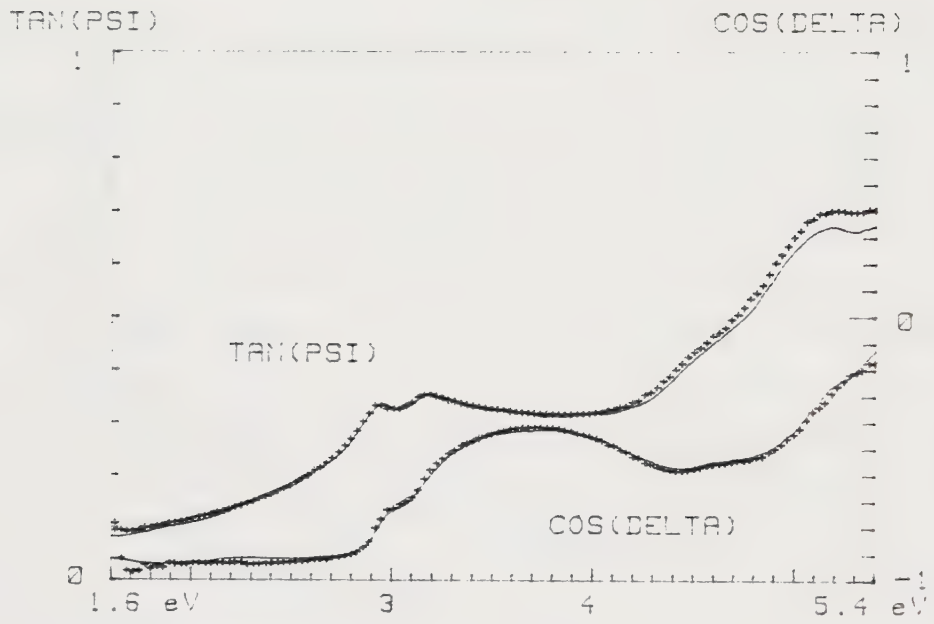


Figure 87 - Mesure spectroscopique après nitruration (+) et modélisation (-) par une structure constituée d'une couche de 10 Å d'un diélectrique d'indice 2, une interface amorphe absorbante d'épaisseur 11 Å, sur un substrat de GaAs cristallin.

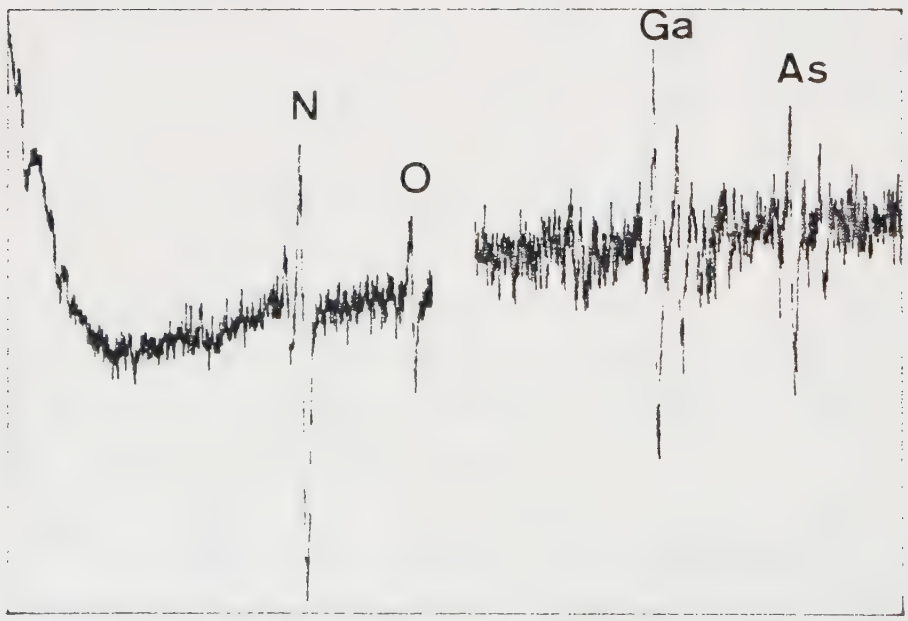


Figure 88 - Auger après plasma d'azote.

.../...

4.4. - Propriétés électriques des structures MIS obtenues par nettoyage complet, nitruration et dépôt sans réexposition à l'air

4.4.1. - Photoluminescence

L'intensité de photoluminescence est un moyen non destructif de tester l'amélioration des propriétés électriques de l'interface. Cette intensité dépend principalement pour des substrats comparables de la vitesse de recombinaison en surface. Une augmentation de l'intensité de photoluminescence est donc le signe d'une plus faible vitesse de recombinaison, c'est-à-dire l'indication d'une diminution de la densité de centres de recombinaison (niveaux électroniques dans le gap, états de surface, défauts) ("88"). Pankove et al. ("89") ont montré qu'un traitement de la surface pouvait donner une augmentation relative de photoluminescence d'un facteur allant jusqu'à 4 pour un traitement par chauffage à 600 °C pendant 1/2 heure sous ammoniac excité.

La Figure 89 et la Figure 90 montrent les intensités relatives de photoluminescence pour des échantillons traités ou non et mesurées respectivement à l'ambiante et à 3°K. Pour un échantillon traité par nettoyage complet et un substrat recouvert de son oxyde natif, il faut tenir compte de l'effet d'accommodation d'indice dû à la présence d'un film de nitrure de silicium sur la surface de l'échantillon traité. Les courbes de transmission de la puissance incidente du laser et de la réémission photoluminescente d'un substrat n+ sont données dans la Figure 43. Retenons que pour le laser utilisé, la densité d'éclairement est la même en présence ou non d'un film de 1000 Å de nitrure de silicium (indice 2) alors que la fraction de l'intensité de photoluminescence transmise hors du substrat augmente d'un facteur 1,5. Le facteur brut (3) observé pour le rapport des intensités de photoluminescence entre les courbes sans dépôt de nitrure (1,3) et la courbe 4 doit donc être corrigé et il y a en fait une augmentation de photoluminescence d'un facteur 2 entre une surface complètement nettoyée et une surface recouverte de son oxyde natif.

.../...

La photoluminescence d'une surface traitée en plasma d'hydrogène (2) montre un décalage léger du pic de photoluminescence qui peut être interprété comme un changement de dopage de la couche superficielle. Un calcul approximatif donne une variation de $2x10^{18}cm^{-3}$ à $1,8x10^{18}cm^{-3}$. De plus, l'intensité de photoluminescence n'augmente pas et même diminue légèrement si on tient compte de la présence du film de nitrure qui devrait provoquer une augmentation d'un facteur 1,5. Ces résultats sont en accord avec les observations de Pankove qui indique une diminution (facteur 0,8) de la photoluminescence après hydrogénation de la surface ("89"). Cette absence d'amélioration des propriétés de photoluminescence est bien en accord avec les mauvais résultats des caractéristiques C(V) que nous avons déjà signalés au paragraphe 4.3.2.

La Figure 90 présente les courbes de photoluminescence pour un échantillon dopé $1,2\ 10^{15}cm^{-3}$ et refroidi à l'hélium liquide. La courbe 1 est l'intensité pour un échantillon recouvert de son oxyde natif. La courbe 2 est l'intensité pour un substrat nettoyé et recouvert d'une épaisseur de 1000 Å de Si_3N_4. La couche de nitrure est responsable d'une augmentation de l'intensité de photoluminescence reçue d'un facteur environ 1,5.

.../...

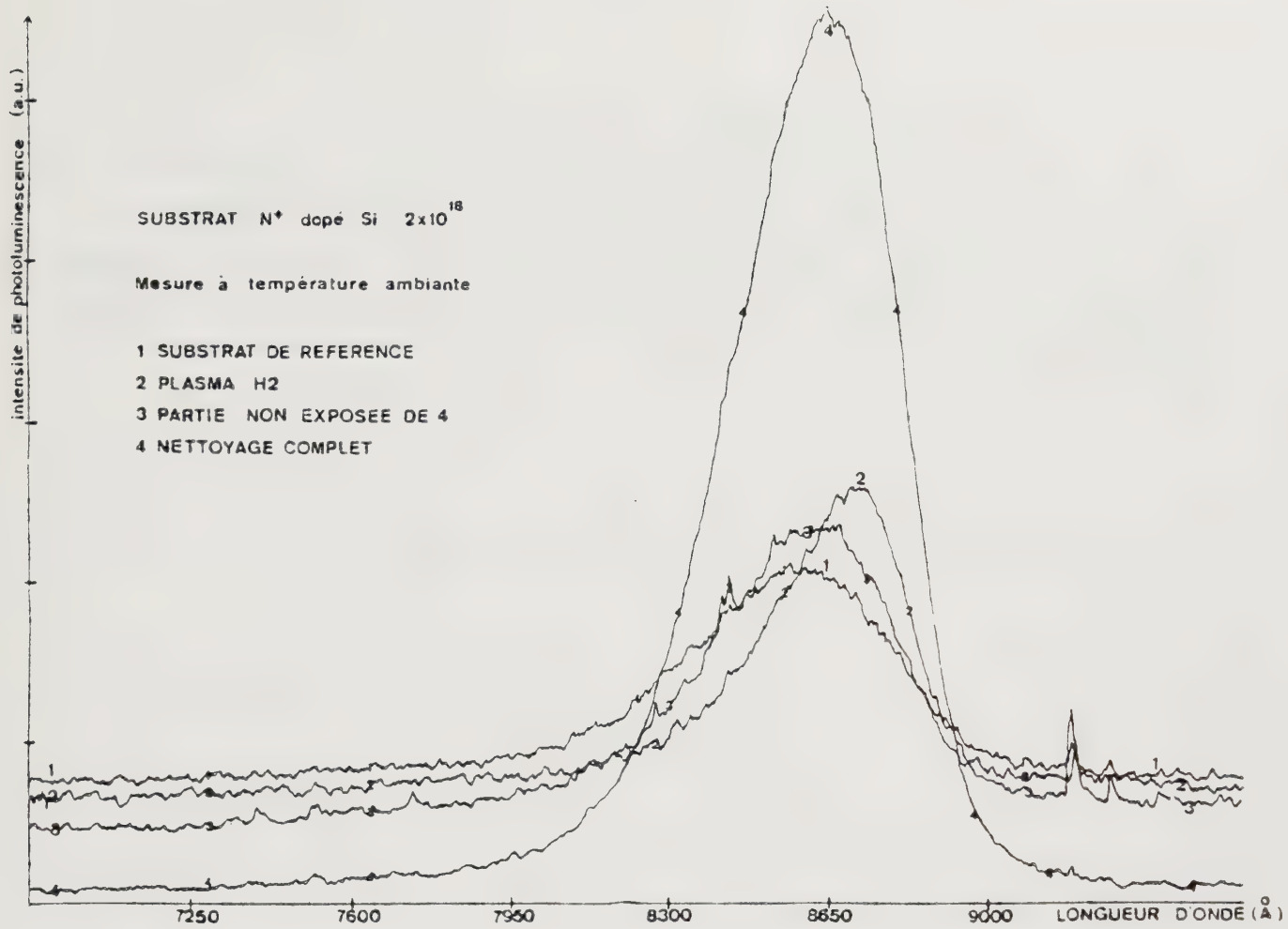


Figure 89

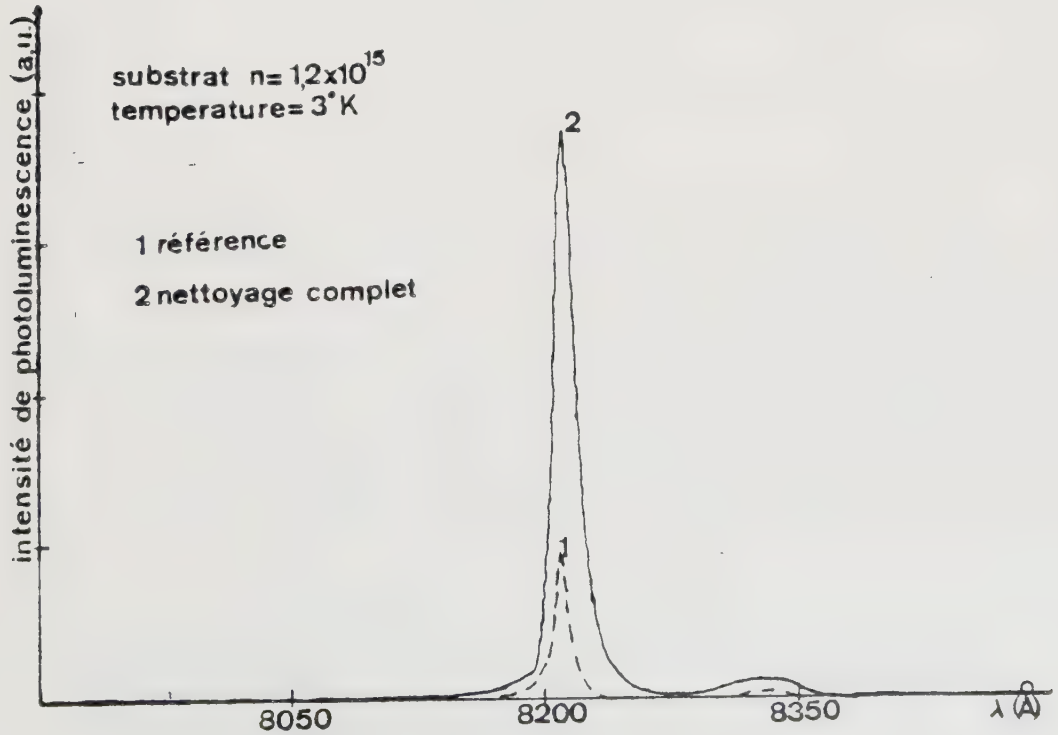


Figure 90

4.4.2. - Caractéristiques C(V)

Ci-dessous sont présentées les caractéristiques C(V) d'une structure MIS obtenue par dépôt métallique (Al) sur une couche de 1000 Å de nitrure de silicium déposée sur un substrat n+ (2 10^{18} cm^{-3})nettoyé complètement. Avant métallisation, l'échantillon a été recuit à 300 °C sous azote (30 minutes).

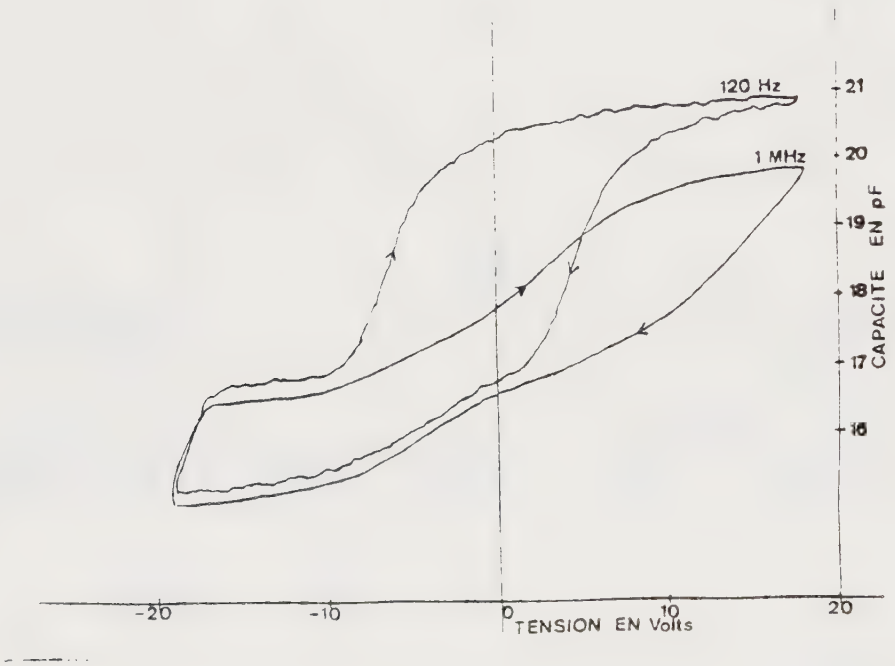


Figure 91 - Capacité en fonction de la tension appliquée.

La variation de capacité en fonction de la tension à 1 MHz est beaucoup plus grande que pour un substrat où l'oxyde natif est demeuré. Le fort dopage limite toutefois la variation que l'on peut attendre. La dispersion des valeurs maximales de la capacité est plus faible que pour une structure MOS. Cependant l'hystérésis reste important et des études à basses fréquences (11 Hz) n'ont pas permis d'obtenir une remontée de capacité, pour des polarisations négatives, pouvant s'interpréter comme une inversion.

Des mesures analogues sur un échantillon non recuit ont montré la présence d'états lents qui, à basse vitesse de balayage, empêchent une variation importante de la capacité pour des polarisations positives.

On peut déduire de la courbe capacité tension à 1 MHz une indication sur la densité d'états. Il aurait été souhaitable de pouvoir faire la mesure à fréquence plus élevée. En effet, même à 1 MHz, certains états ne sont pas figés (i.e. leur constante de temps leur permet de se remplir ou de se vider à cette fréquence). On peut toutefois considérer que cette déduction de densité d'état est une bonne indication et il est intéressant de faire une comparaison avec les résultats obtenus par d'autres équipes et présentés au chapitre 1.

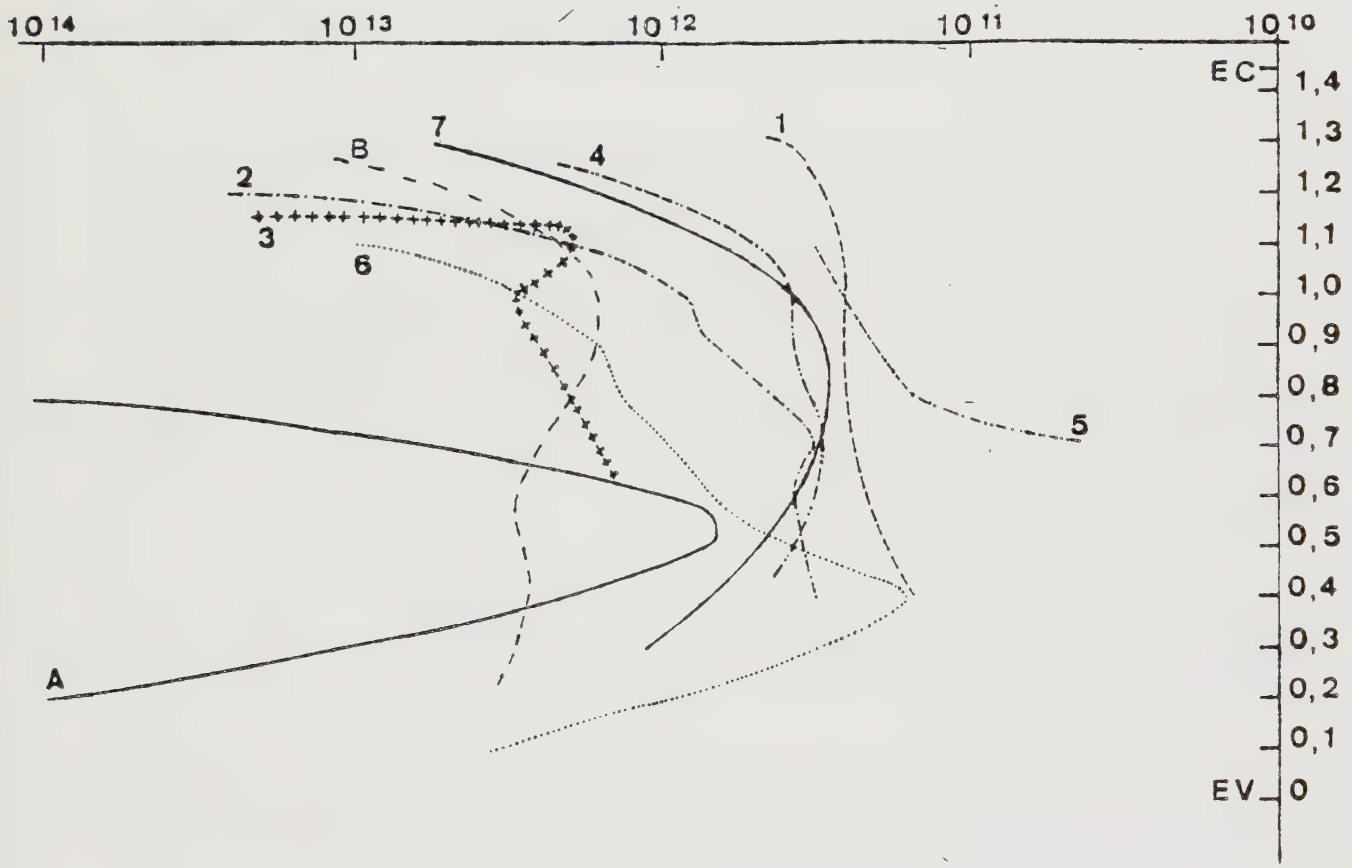


Figure 93 - Densités d'états obtenue par diverses équipes. A courbe typique d'un oxyde d'après Hasegawa et Sawada (réf.44).
B courbe de densité d'état que nous avons mesurée (C(V) à 1 MHz).
1 Suzuki (C(V) à 500 MHz) (réf. 46)
2 et 3 Bayraktaroglu (nitrure de germanium (2) et nitrure de silicium (3) (C(V) et G(V) jusqu'à 10 MHz (réf.47).
4 Pande (C(V) et G(V) jusqu'à 10 MHz) (réf.49)
5 Chung (C(V) et G(V) jusqu'à 10 MHz (réf.48)
6 Hiramatsu (C(V) (réf.53)
7 Hayashi (C(V) à 1 MHz) (réf.52).

On voit que la courbe de densité d'état des structures que nous avons réalisées est du type de celles présentées au chapitre I et non du type MOS, la différence essentielle étant le décalage des courbes et la remontée vers 1,1 eV au-dessus de la bande de valence et non 0,8 eV.

On peut rapprocher ce fait d'un résultat récent obtenu par S. Gourrier et al.. Ils ont montré qu'il y avait un déplacement du niveau de Fermi en surface d'une couche (1,0,0) de GaAs épitaxiée par jets moléculaires lors de l'exposition à un plasma d'azote conduisant à la formation d'un nitrure natif. Le niveau de Fermi passe de 0,4 eV à 1,1 eV au-dessus de la bande de valence. (réf. "87").

4.4.3. - Passivation des MESFET (en collaboration avec S. Makram-Ebeid, D. Benarroche, P.Minondo , la technologie étant effectuée par E. Boucherez et J.M. Auger)

Abordons enfin la nette amélioration observée pour la passivation des MESFET. Le problème est un problème parallèle à celui du MIS. Dans les transistors MESFET des dépôts de diélectriques sont réalisés pour séparer les différentes zones d'accès.

Nous avons effectué des essais préliminaires pour évaluer les propriétés passivantes du procédé de dépôt inclus dans un cycle technologique de fabrication de transistors MESFET GaAs.

Dans ce cas, l'échantillon était une plaquette de GaAs semi-isolant comportant une couche n+/n obtenue par implantation ionique et recuite à 860 °C sous encapsulant (Si_3N_4).

Après retrait de l'encapsulant et nettoyage chimique de la surface, l'échantillon a été nettoyé complètement, nitruré puis recouvert de Si_3N_4 suivant le procédé décrit plus haut.

L'échantillon retiré du bâti a ensuite subi les étapes habituelles de technologie. Le diélectrique n'a été retiré qu'aux endroits où il fallait déposer une couche métallique sur le GaAs (grille et contacts ohmiques) ou retirer le GaAs pour fournir les isolations (MESA).

.../...

La Figure 93 donne le courant de grille inverse entre grille et source des MESFET en fonction de la tension V_{GS} (source et drain étant reliés). Ramené à la largeur de grille Z on a par exemple à V_{GS} = -5V un courant de 150 $\pm$ 100 nA/mm contre environ 10.000 nA/mm pour des transistors de géométrie voisine obtenus par une technologie classique (RTC). On note cependant une assez grande dispersion des courants de fuite.

Les caractéristiques statiques I_{DS} - V_{DS} ne présentent aucune anomalie. La dispersion en fréquence (Figure 94) semble aussi moins importante que pour les transistors RTC de puissance.

Il faut cependant noter que les deux technologies (celle de RTC et la nôtre) ne sont pas totalement comparables : nous déposons le diélectrique de passivation dès le début alors que RTC le dépose à la fin du processus. D'autre part, le profil des couches actives ne correspond pas (implantations à plus faible énergie, profil plus raide, couches plus minces que pour la technologie RTC).

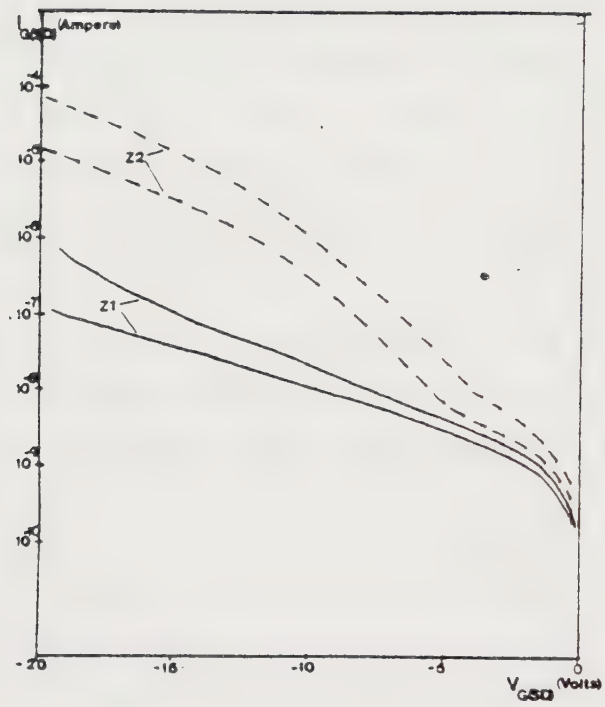


Figure 93 - Courants entre la grille et le drain et la source 1. La source et le drain sont à la même tension. La longueur de grille est de 2 microns. La largeur est Z1 = 70 microns, ou Z2 = 200 microns.

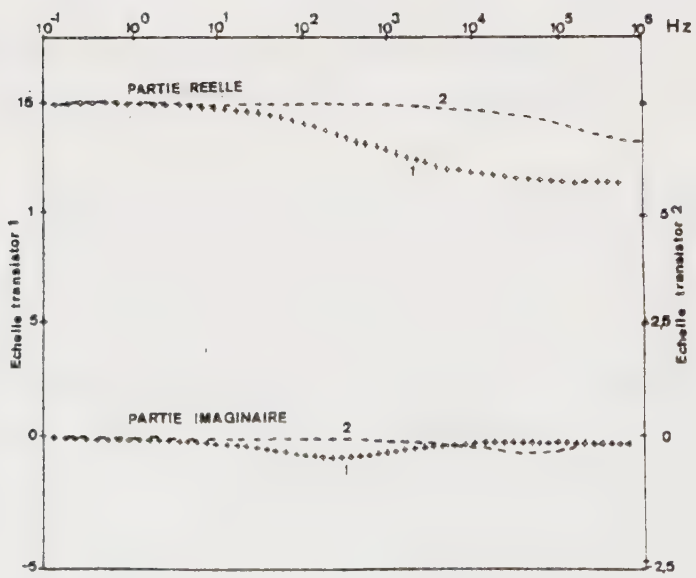


Figure 94 - Dispersion de la transconductance en fonction de la fréquence. Largeur de grille du transistor 1 : 100 microns (technologie RTC). Largeur de grille du transistor 2 : 70 microns.

5 - CONCLUSION

Ce travail présente une contribution à l'étude des interactions entre un plasma et une surface de semiconducteur. L'étude est menée dans une ambiance ultravide grâce à un bâti formé d'une chambre plasma et d'une chambre d'analyse.

Des observations préliminaires sur silicium ont permis d'observer la formation d'une couche de transition entre le silicium et le nitrure de silicium. On a pu chiffrer l'épaisseur de cette interface (9 Å avec une précision estimée de 1 à 2 Å).

Mais cette étude a principalement porté sur la passivation de l'arséniure de gallium. Nous avons confirmé la possibilité de supprimer la contamination carbonée et de désoxyder partiellement une surface d'arséniure de gallium au moyen d'un plasma multipolaire d'hydrogène. Une partie de l'oxyde natif (oxyde de gallium) reste cependant présente à la surface. Si on expose une surface ainsi traitée à un plasma d'azote, on créé une couche diélectrique (oxynitrure). Lors de la création de cette couche la propagation du front entre l'oxynitrure et l'oxyde et le substrat se produit sans modification des propriétés optiques de l'interface (croissance couche par couche). La transition entre l'oxynitrure ainsi formé et le substrat est donc optiquement la même qu'entre l'oxyde natif et le substrat. De même les propriétés électriques des couches épaisses obtenues ensuite par dépôt sans remise à l'air sont analogues à celles des structures semiconducteur-oxyde.

Nous avons trouvé le moyen d'obtenir une désoxydation complète de la surface de GaAs par traitement en plasma multipolaire à 380 °C. Ce traitement laisse à la surface une couche rugueuse ou amorphe dont l'épaisseur ne diminue et même réaugmente légèrement lors de la nitruration. Cependant nous avons montré que les structures ainsi créées par nitruration et dépôt (Si_3N_4) ont des propriétés électriques plus favorables que celles des oxydes sur arséniure de gallium : plus forte photoluminescence, plus grande variation de la capacité à 1 MHz, réduction des courants de fuite de transistors MESFET, absence d'anomalie des courbes Ids-Vds de ces transistors, moindre variation de la transconductance en fonction de la fréquence .

.../...

Mais cette étude reste très partielle. La mise au point de l'appareillage et les précautions rendues nécessaires par la haute pureté exigée par ces traitements, ont limité notre recherche à la variation de quelques grands paramètres. Des expériences à caractère plus systématique doivent être menées, en particulier il serait du plus haut intérêt de réaliser une étude de l'effet de la température entre la température ambiante et 400 °C. D'autre part, notre connaissance de l'état de la surface aux différentes étapes reste malgré tout incomplète. En particulier nous ne connaissons pas précisément l'état de liaison des corps présents à la surface.

On voit se dessiner là, les deux voies dans lequel ce travail trouvera son prolongement.

D'une part, une poursuite de l'étude fondamentale grâce à des moyens permettant de préciser l'état des liaisons chimiques à la surface. La spectrométrie de photoélectrons X ou UV semble toute indiquée.

D'autre part une simplification du bâti de réaction, en augmentant l'efficacité, doit permettre une étude systématique des réactions dont nous venons de tracer les grandes lignes, les caractéristisations étant dans ce cas ellipsométriques et électriques a posteriori. Ensuite la découverte de nouveaux horizons (nouveaux traitements, diélectriques différents) nécessitera de nouveau une étude de ce type en croisant différents moyens de caractérisation in situ.

6. - ANNEXE A

Cette annexe peut être divisée en deux parties.

La première est la présentation de calculs à caractère mathématique menés principalement par Bergman. Ceux-ci traitent des limites de la fonction diélectrique d'un mélange de deux corps. Certes, Bergman se place exclusivement dans le cas d'un mélange physique de corps, ce qui constitue une limitation fondamentale du calcul. De plus, il n'était pas possible de rendre pas à pas les détails de calculs (les deux articles où Bergman expose complètement sa méthode représentent une soixantaine de pages). Nous avons cependant cru intéressant de donner quelques éléments de la démarche employée par Bergman et en particulier nous souhaitions montrer comment il parvient à ses résultats par une voie initialement détournée en se posant tout d'abord un "faux" problème.

Dans une deuxième partie, nous montrerons à partir d'un exemple comment nous avons déterminé une valeur de la fonction diélectrique d'un film déposé sur un substrat à partir de la pente de variation des angles ellipsométriques.

6.1. - Le problème des limites de la fonction diélectrique d'un mélange

Le problème se trouve souvent posé d'établir certaines caractéristiques (perméabilité magnétique, conductivité, fonction diélectrique...), d'un mélange de corps connaissant les propriétés de chacun de ces constituants à l'état de corps pur.

Hashin et Strikman ont proposé depuis déjà de nombreuses années des bornes pour la valeur de ces paramètres en fonction des différents constituants ("90"). Mais la méthode variationnelle qu'ils ont employée n'est valable que pour des fonctions réelles.

Récemment, D.J. Bergman a pu établir, dans un cas général les frontières en deçà desquelles se trouvent limitées les propriétés des mélanges. Malgré la généralité du traitement, nous nous placerons exclusivement dans le cas où l'on recherche la fonction diélectrique d'un mélange connaissant l'indice complexe de chacun des constituants. ("91", "92".)

Sur l'exemple simple schématisé par la figure (Figure 95), on voit que si l'on considère le matériau "sandwich" comme homogène aux dimensions de la longueur d'onde, la fonction diélectrique se présente sous la forme d'un tenseur anisotrope. (εx est différent de εy).

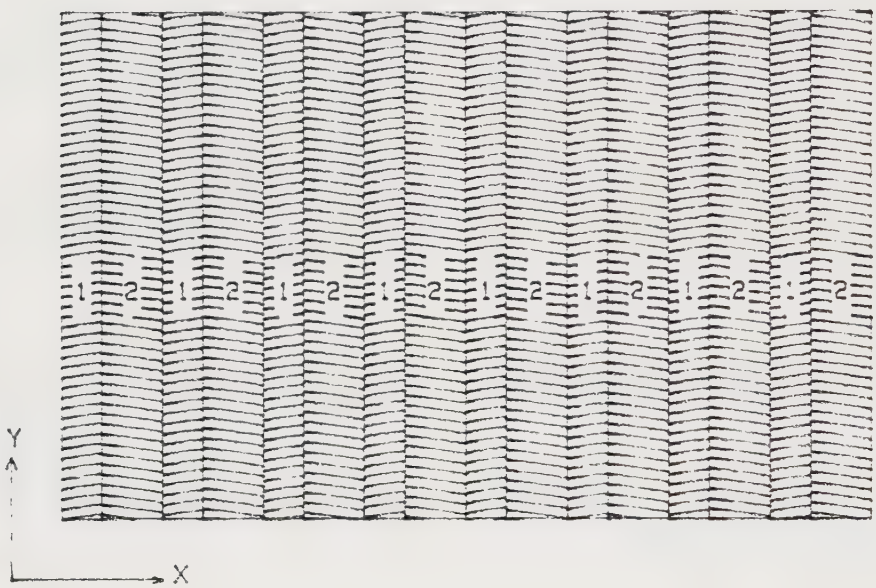


Figure 95. Le matériau est composé de lames parallèles des corps 1 et 2 avec une période d'alternance petite par rapport à la longueur d'onde de la lumière.

Dans la direction y, l'écrantage est nul et il y a sommation des contributions $\varepsilon y = p^* \varepsilon 1 + (1 - p)^* \varepsilon 2$ ou $\varepsilon 1$ et $\varepsilon 2$ sont les indices complexes des matériaux 1 et 2 et p la fraction volumique du matériau 1. Dans la direction x, l'écrantage est total et $1/\varepsilon x = p/\varepsilon 1 + (1 - p)/\varepsilon 2$ (suivant les mêmes définitions de $\varepsilon 1$, $\varepsilon 2$, p). ("93").

Ainsi donc pour résoudre complètement notre problème (connaissance exacte de ε) il est nécessaire de connaître au moins, non seulement la fraction volumique de chacuns des constituants, mais aussi la géométrie exacte de l'imbrication.

.../...

Réciproquement si la dimension caractéristique de la structure du mélange est faible par rapport à la longueur d'onde de la lumière, et suffisamment grande pour qu'on puisse considérer chaque nuage électronique comme situé dans un environnement homogène (on peut considérer que le champ local est déterminé par les quelques premiers voisins), alors on peut calculer ξ si on connaît la géométrie exacte du mélange. Mathématiquement la connaissance de la géométrie du mélange équivaut à la connaissance d'une fonction $\Theta 1$ valant 1 dans le matériau 1 et 0 dans le matériau 2. La condition sur la dimension caractéristique suffisamment grande (quelques distances atomiques), permet d'une part mathématiquement d'affirmer que $\Theta 1$ est définie presque partout (frontière des deux milieux de "volume" nul), d'autre part cette condition fixe comme valeur à la fonction diélectrique à l'intérieur de chacunes des inclusions, celle de la fonction diélectrique du constituant de cette inclusion.

On connait donc $\varepsilon(r)$ valeur en chaque point de la fonction diélectrique.

$\varepsilon(r) = \varepsilon 1 * \Theta 1 + \varepsilon 2 * (1 - \Theta 1)$. Il existe un unique champ électrique $E(r)$ solution de $\mathrm{rot}(E(r)) = 0$ et $\mathrm{div}(\varepsilon(r) * E(r)) = 0$ avec les conditions aux limites appropriées (E fixé aux frontières et normal aux parois).

Certes, nous n'avons pas apparemment progressé car la consitution microscopique du mélange n'est jamais parfaitement connue. Pourtant, nous avons là le point de départ d'un raisonnement développé par Bergman ("94,95") et qui va nous premettre d'établir des limites à la variation de E indépendantes de la géométrie.

Pour ceci commençons par supposer la géométrie connue.

$\Theta 1$ qui vaut 1 dans le milieu 1 et 0 dans le milieu 2 est donc définie. $\xi(r)$ est donc égal à $\varepsilon 1 * \Theta 1(r) + \varepsilon 2 * (1 - \Theta 1(r))$ et on peut calculer $E(r)$. Définissons l'indice du mélange à partir de l'énergie emmagasinée par unité de volume par :

$$\varepsilon_e = \frac{\int \varepsilon(r) E^2(r) dr}{\frac{1}{V}\left(\int \varepsilon(r) dr\right)^2}$$, et E_o le champ moyen défini par $E_o = \frac{1}{V} \int E(r) dv$.

.../...

Posons h1 = ε2/ε1. C'est un nombre complexe.

Pour une géométrie fixée l'indice du milieu : il est déterminé par ε1 et ε2 (θ1 fixée) . Si on pose m = εe/ε 1 alors m est une fonction qui ne dépend plus que de h1.

$$m(h_1) = \frac{\varepsilon_e}{\varepsilon_1} = \frac{1}{V}\int \left[\theta_1(r) + h_1\,(I - \theta_1(r))\right] \frac{E^2(r)}{|E_0|^2}\, dv$$

Or la fonction m(h1) présente des propriétés remarquables.

A l'aide de la fonction 1/m, des propriétés de E et de D (équations de Maxwell) et en faisant appel à la fonction psi telle que E(r) = -|E0|grad (psi), Bergman montre que m est une fonction régulière de h1, sauf en un nombre fini de points. De plus, en ces points 1/m est régulière et s'annule. m est donc une fonction holomorphe de h1, sauf en un nombre fini de points et on peut calculer m à partir de ses résidus. Bergman montre de plus que dans le cas d'un mélange à deux corps, les pôles sont des pôles simples, qu'ils sont réels et négatifs, et que les résidus sont de même réels et négatifs.

D'autre part, m contient l'information additionnelle que nous avons éventuellement sur le système :

m(1) = 1 (si ε1 = ε2 alors εe = ε1 = ε2)

On montre que dm/dh pour h = 1 vaut $\frac{I}{V}\int \theta_1(r)dv$ c'est-à-dire la fraction volumique occupée par le corps 1.

Si le système a une simétrie cubique ou isotrope alors :
$m(h) = 1 + p^*(h-1) + 1/d^*p^*(1 - p)\,(h - 1)^2 + O((h-1)^3)$ où d est la dimension du système et p la fraction volumique du corps 1.

En "renversant" les inconnues (généralement ε1 et ε2 donc h1 sont connus et la géométrie est inconnue), Berman a donc montré que pour une géométrie fixée mais quelconque la fonction diélectrique était une fonction holomorphe (sauf en un nombre fini de pôles simples) du rapport des indices et que donc en utilisant le théorême des résidus, elle pouvait s'écrire sous la forme d'une somme finie de

.../...

termes $A_\alpha/h - h_\alpha$ où h_α est un pôle et A_α le résidu associé. Les valeurs de A_α et h_α sont déterminées par la géométrie. Bergman a montré que ces nombres sont nécessairement réels et négatifs. De plus, nous disposons de conditions sur la somme de ces termes à partir des valeurs de m et de ses dérivées pour h = 1.

On sent dès maintenant, et c'est ce qui nous semble le plus intéressant dans cette démarche, que ce que nous avons appris en nous posant un problème apparemment différent nous met en mesure d'aborder le problème "naturel", où $\varepsilon 1$ et $\varepsilon 2$ sont connus et où c'est la géométrie qui est inconnue. Nous sommes donc amenés à rechercher la valeur de m(h) connaissant h mais non la valeur des pôles et résidus.

On peut trouver les valeurs extrêmes de m possibles pour un certain h. Pour cela, on doit résoudre le problème de recherche des extrema de m en traitant les pôles et les résidus comme des variables indépendantes seulement astreintes à demeurer négatives et réelles. On est de plus assujetti à la condition m(1) = 1 ce qui se traduit par une relation sur la somme des termes $A_\alpha/1-h_\alpha$. Si on connait la fraction volumique du corps 1 on connait la dérivée de m au point h = 1, ce qui donne une condition supplémentaire liant les A_α et h_α. De même, on connait la dérivée seconde en 1 si le système a une symétrie cubique ou isotrope ce qui donne une troisième relation. Bergman a effectivement établi les limites de variation pour εe dans tous ces cas : 1er cas, seule la première relation est valable (on ne connait pas les proportions) ; deuxième cas, les deux premières relations sont déterminées (proportions connues) ; troisième cas le système est de plus isotrope (trois relations). (réf. "95").

Par exemple, il montre que si on ne connait que $\varepsilon 1$ et $\varepsilon 2$, on peut trouver pour chaque valeur de la partie imaginaire de εe une valeur maximale et minimale de la partie réelle. Pour faire apparaître ces valeurs extrémales il convient d'effectuer des changements de variable que nous ne détaillerons pas. Ils sont exposés dans la référence "95". Dans le plan complexe (Re (ε), Im (ε)) le point représentatif de ε est contenu dans une portion de plan limitée par la droite joignant A et B, points représentant $\varepsilon 1$ et $\varepsilon 2$, et l'arc de cercle passant par l'origine et A et B et ne contenant pas l'origine. La valeur de la fonction diélectrique du

.../...

mélange est donc située dans cette partie du plan complexe.

Si on considère les frontières on reconnait les courbes décrites en fonction de p par les valeurs de ε_x et ε_y dans la géométrie de l'exemple initial (voir figure 95). Les bornes peuvent donc effectivement être atteintes.

Ces limitations apparaissaient intuitives (écrantage nul, écrantage total). La méthode de Bergman permet en plus d'établir des limites supplémentaires si la stoechiométrie est fixée, ou si le système est isotrope.

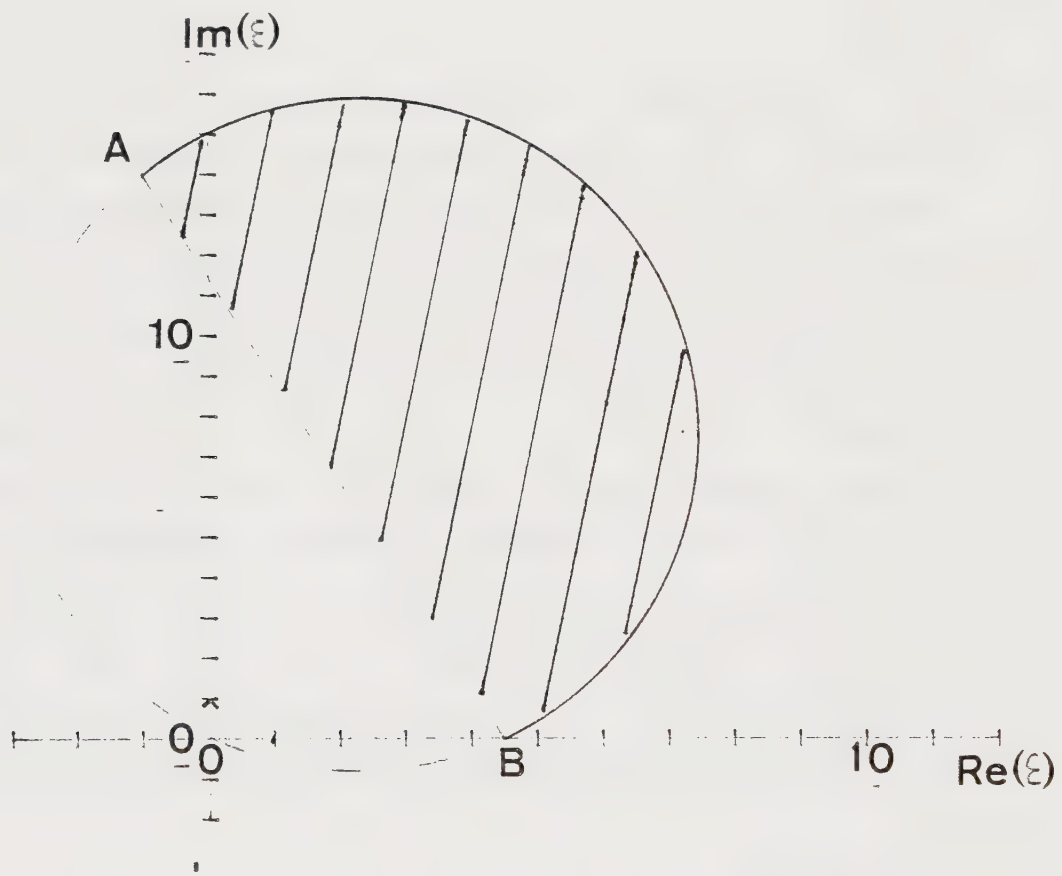


Figure 96 Représentation dans le plan complexe d'un exemple de frontières : le point A correspond au silicium amorphe à 4 eV, le point B au nitrure de silicium à la même énergie. La fonction diélectrique à 4 eV d'un mélange physique de ces deux corps est nécessairement située dans la partie hachurée.

.../...

Ces limites sont toutefois fondées sur l'hypothèse d'une dimension caractéristique du mélange suffisamment grande pour assurer qu'à l'intérieur des inclusions homogènes de milieu 1 (ou 2), les atomes réagissent comme dans un substrat de type 1 (ou de type 2). Ce qui exclut les mélanges de type chimique où l'alternance est à l'échelle atomique.

Toutefois, nous expliquons au paragraphe 3.2.2 que Aspnes a effectué une comparaison mélange physique-mélange chimique sur un système de corps analogue à celui que nous considérons (semiconducteur-diélectrique) (73). De cette comparaison il ressort que dans ce cas bien particulier les fonctions diélectriques générées ont la même allure, et que donc un mélange physique était une approximation acceptable, n'entraînant des erreurs qu'au second ordre . Ceci n'est pas vrai dans le cas général mais semble correct pour le système semiconducteur-diélectrique et pour la gamme d'énergie considérée (visible).

Pour calculer la fonction diélectrique de notre mélange physique, nous avons utilisé l'expression de Bruggeman (approximation du champ effectif) qui est une symétrisation de l'expression de Maxwell-Garnett ("93"). Il s'agit d'une trajectoire particulière dans le domaine des fonctions diélectriques possibles pour un mélange.

.../...

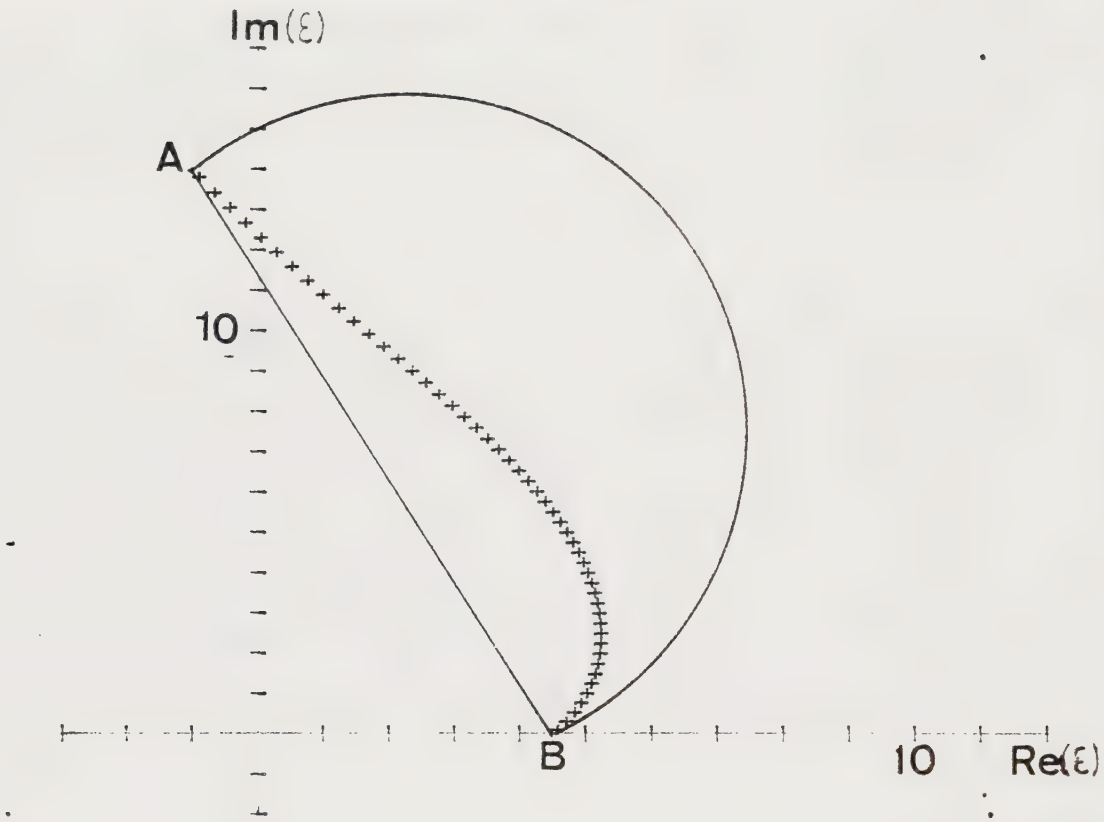


Figure 97 Les limites de Bergman sont représentées pour un mélange de Si_3N_4 (point B) et de silicium amorphe (point A) a 4 eV. La trajectoire (+) est celle décrite avec un paramétrage en composition, par l'approximation de milieu effectif.

6.2. Interprétation des trajectoires ellipsométriques

Considérons maintenant un problème lié à celui que nous venons d'évoquer et qui en est, en quelque sorte, le problème réciproque

.../...

Lors de l'évolution sous plasma d'un échantillon dont la surface initiale est bien caractérisée on observe un changement des angles ellipsométriques psi et delta (mesure à énergie fixée). Ce changement provient de l'influence de la formation d'un film superficiel sur le rapport des coefficients de réflection.

Si le substrat de départ est bien caractérisé, nous connaissons le point initial de l'évolution et sa fonction diélectrique. Subsistent trois inconnues. La partie réelle, la partie imaginaire de l'indice du film formé et son épaisseur.

Notre donnée expérimentale est une trajectoire décrite dans le plan (psi, delta). Dans l'exemple suivant les valeurs numériques feront référence à la figure 41.

C'est la pente de la trajectoire qui va nous fournir l'information sur la partie réelle et la partie imaginaire de l'indice de ce film. En effet, pour un couple $(\varepsilon_r, \varepsilon_i)$ donné* on peut calculer la pente de la trajectoire décrite dans le plan (psi, delta), lors du dépôt sur le substrat d'un film de fonction diélectrique $(\varepsilon_r, \varepsilon_i)$. Et pour chaque couple $(\varepsilon_r, \varepsilon_i)$ on peut comparer cette pente à la pente expérimentale. Pour la plupart des points il n'y a pas accord. Mais dans une certaine zone du plan complexe, qu'on peut déterminer par balayage de tout le plan, l'accord est "acceptable" c'est-à-dire la différence des pentes est compatible avec le bruit et les imprécisions de mesure. Le couple $(\varepsilon_r, \varepsilon_i)$ du film formé est donc nécessairement situé dans cette zone du plan. Par exemple nous pouvons considérer le cas du plasma d'azote sur silicium cristallin décrit au chapitre 3. Par exposition au plasma du silicium cristallin on forme une couche initiale de fonction diélectrique $(\varepsilon_r, \varepsilon_i)$. La zone de fonctions diélectriques $(\varepsilon_r, \varepsilon_i)$ pour la couche formée compatible avec la pente initiale de la trajectoire expérimentale correspond au triangle hachuré de la figure (Figure 98).

La forme triangulaire est due au fait que vers la pointe une très faible variation d'indice du film déposé entraine une très forte variation de pente.

* ici nous prenons comme notation $\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i\,\varepsilon_2$ .../...
ε_1 et ε_2 sont les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique.

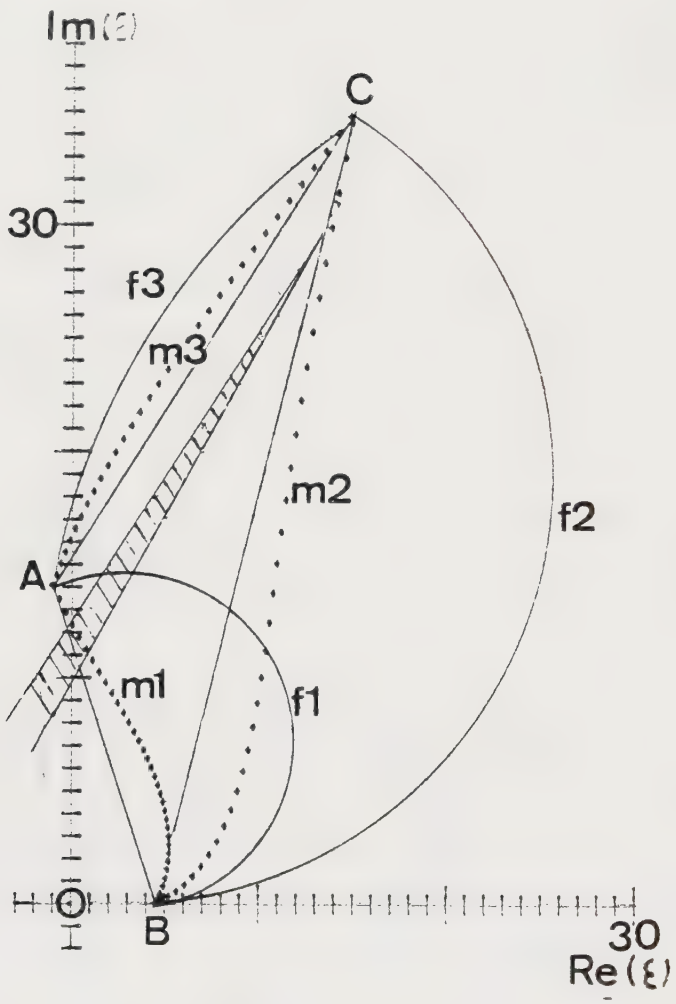


Figure 98 A fonction diélectrique du silicium amorphe à 4 eV
B fonction diélectrique du nitrure de silicium à la même énergie - C silicium cristallin à 4 eV. Le triangle curviligne (A, f1,B) marque les limites de Bergman pour un mélange nitrure de silicium-silicium amorphe. La courbe (+) m1 correspond à l'approximation du milieu effectif pour ce même mélange. (B, f2, C) limites de zone de Bergman pour un mélange nitrure de silicium, silicíum cristallin. (B, m2, C) mélangé dans l'approximation de milieu effectif de ces deux corps. (A, f3, C) zone de Bergman du mélange silicium cristallin- silicium amorphe. (A, m3, C) mélange de ces deux corps dans l'approximation du milieu effectif.

.../...

A priori tous les points situés à l'intérieur du triangle hachuré, sont possibles, c'est-à-dire que ce sont des points du plan complexe correspondant à une fonction diélectrique telle que lors du dépôt d'un film d'une telle fonction diélectrique la pente de variation dans le plan psi delta des angles ellipsométriques serait en accord avec la pente observée expérimentalement. Mais tous n' ont pas un sens physique. En effet, il n'intervient dans notre problème qu'un certain nombre de corps, dont on peut situer la fonction diélectrique à l'énergie de la mesure dans le plan complexe. Pour chacun des mélanges binaires on peut tracer les limites de Bergman, qui sont une indication. Dans l'exemple présenté les corps possibles sont le silicium cristallin (C), le silicium amorphe (A), et le nitrure de silicium (B). Les limites de Bergman sont les droites AB, BC et AC, et les arcs de cercle respectivement f1, f2, f3. On voit que la zone possible (hachurée) est proche du silicium amorphe et recoupe la zone de Bergman correspondant au mélange nitrure de silicium, silicium amorphe. Si on suppose que le mélange est compatible avec l'approximation de milieu effectif, le lieu des points possibles pour (ε_r, ε_i) se réduit à un segment de la courbe (A, m1, B) courbe correspondant à l'approximation de milieu effectif pour un mélange de silicium amorphe et de nitrure de silicium . Les points extrêmes du segment donnent les valeurs extrêmes de composition, (dans l'exemple ci-dessous 7 et 13 % de Si_3N_4), et donc la précision sur notre connaissance de la composition. Un accord optimum pour la pente dans le plan (psi, delta) est obtenu pour une composition de 10 % de nitrure de silicium et 90 % de silicium amorphe.

On voit donc à partir de cet exemple comment la pente de la trajectoire expérimentale peut être utilisée pour déterminer les indices complexes possibles pour le film créé. Et on voit de plus comment est sélectionné le couple compatible avec une fonction de type Bruggeman (approximation du milieu effectif) à partir de corps physiquement vraisemblables.

.../...

Abordons enfin un dernier point relatif aux fonctions diélectriques.

Les valeurs numériques des fonctions diélectriques utilisées proviennent des des références suivantes.

Silicium cristallin	D.E. Aspnes	communication privée 1978
Silicium amorphe	M.L. Theye	Communication privée
GaAs cristallin	D.E. Aspnes	communication privée 1978
GaAs amorphe	H.R. Philipps	J. Phys.Chem.Sol. 32, (1971) 1935.

La fonction diélectrique du GaAs cristallin a été publiée récemment par D.E. Aspnes Physical Review B, 27, (1983), 985

7 - ANNEXE B

La modélisation de l'ellipsométrie spectroscopique amène classiquement à supposer l'existence de une ou plusieurs couches de compositions variables sur un substrat. En général, on envisage un modèle où les couches sont d'épaisseur constante (modèle d'interfaces parallèles).

Cette hypothèse peut s'avérer fausse ainsi que l'ont montré expérimentalement Theeten et al. ("33"). En effet, le diamètre du faisceau ellipsométrique est généralement défini par un diaphragme. L'obtention d'un signal suffisamment intense nécessite souvent des ouvertures de l'ordre du millimètre. La surface étudiée, compte tenu de l'angle d'incidence (60 à 70 degrés), atteint souvent quelques millimètres carrés. A cette échelle on peut observer des inhomogénéïtés d'épaisseur dans une couche, qui modifient le signal ellipsométrique. Par exemple dans le cas d'un dépôt de diélectrique il est courant d'observer une variation spatiale de la vitesse de dépôt entraînant une différence d'épaisseur finale de quelques angströms à quelques dizaines d'angströms.

Il était intéressant de prendre ce phénomène en compte dans la modélisation ellipsométrique.

Généralement la variation d'épaisseur est très faible à l'échelle de la longueur de cohérence de la lumière. Réciproquement, la distance sur laquelle se produisent des inhomogénéïtés notables est grande devant la longueur de cohérence. On peut donc considérer que chaque train d'onde incident voit en un certain point une épaisseur de couche déterminée. Psi et Delta apparaissent donc comme des grandeurs locales (à l'échelle de la longueur de cohérence de la lumière). Les photons incidents en un point vont donc être à l'origine d'un signal déterminé par la valeur locale de Psi et Delta et qu'il faut pondérer par la puissance lumineuse incidente. Le signal total sera donc la somme des différents signaux obtenus sur les différents points pour chacune des épaisseurs locales.

.../...

Notre problème se ramène donc à déterminer un profil d'épaisseur et la pondération de chaque point (puissance incidente). On peut alors calculer Psi et Delta en chaque point, en déduire l'intensité réfléchie et faire la somme pondérée des intensités. Réciproquement connaissant cette somme des intensités réfléchies, on peut en déduire une valeur "moyenne" de Psi et Delta.

L'observation de nos échantillons nous a montré que la variation de coloration et donc d'épaisseur était presque nulle dans le sens du rayon incident. Par contre, elle était significative dans le sens orthogonal. Nous avons donc négligé la variation longitudinale (dans le sens du faisceau) et pris pour simplifier une variation latérale, linéaire.

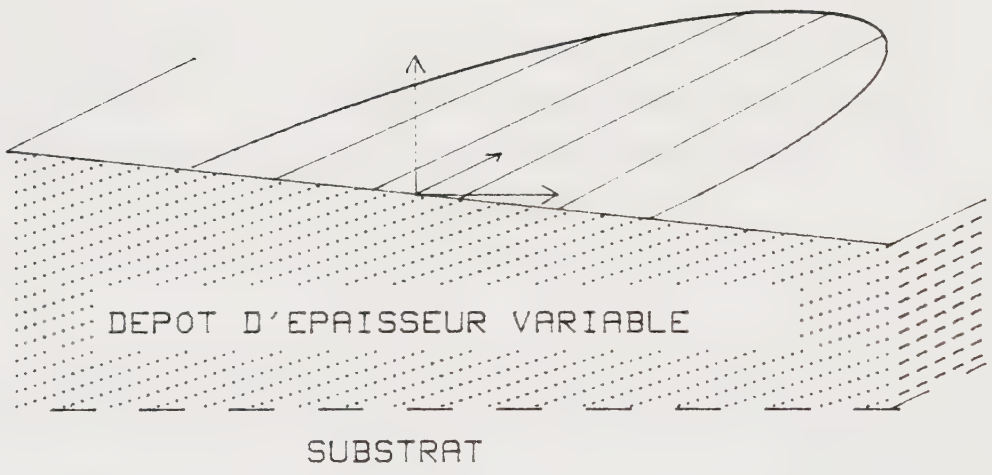


Figure 99. Schéma du modèle d'inhomogénéité d'épaisseur : la zone éclairée par le faisceau incident est à l'intérieur d'une ellipse (intersection du cylindre lumineux et du plan de la surface). Dans notre géométrie de réacteur la variation d'épaisseur était prépondérante dans le sens latéral et est caractérisée par sa pente moyenne. Le faisceau peut être découpé en cinq bandes "de surfaces" égales, c'est-à-dire correspondant à des surfaces égales du disque normal au faisceau. Si on suppose la puissance lumineuse de la source également répartie, chaque bande correspond donc à 1/5 de la puissance.

Le profil linéaire a donc été remplacé pour le calcul par cinq plateaux choisis pour avoir un poids équivalent. Multiplier les plateaux augmente le temps de calcul sans apporter de modification notable. L'unité dans laquelle est définie la pente est déterminée par l'ouverture du diaphragme. Celle-ci est pour nos mesures de 2 mm et le programme est écrit pour que la pente soit exprimée en Å/mm.

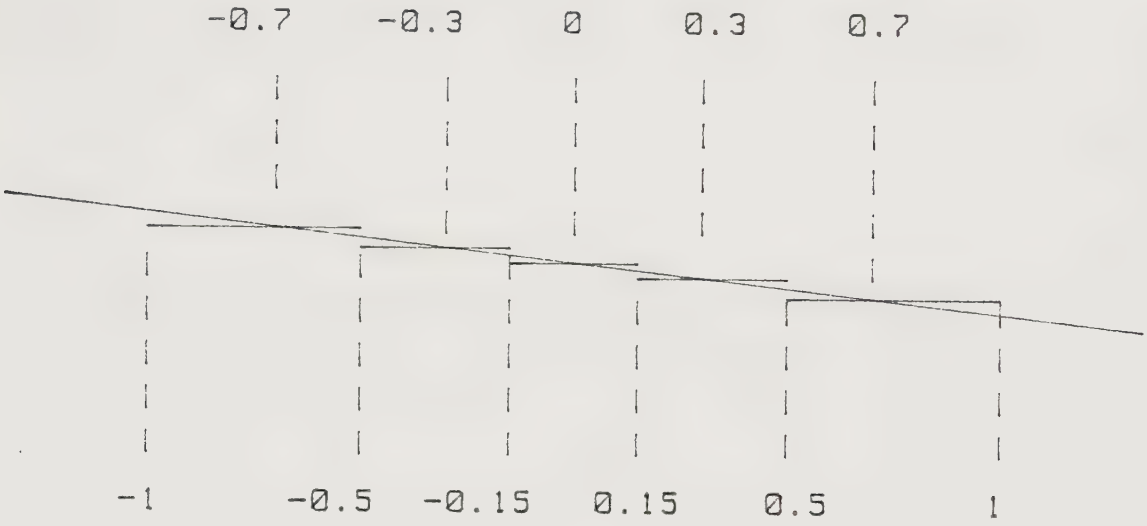


Figure 100 La largeur des plateaux est calculée pour avoir des plages de poids égal. L'épaisseur affectée à chaque marche est celle du barycentre des points de la marche.: ainsi le signal est la somme de cinq signaux correspondant à l'épaisseur moyenne - 0.7 fois la variation en A/mm ; l'épaisseur moyenne - 0.3 fois la variation ; l'épaisseur moyenne ; l'épaisseur moyenne + 0.3 et 0.7 fois la variation.

Chaque zone étant d'épaisseur constante on peut appliquer les formules classiques d'ellipsométrie pour calculer tg (psi) et cos (delta). Ces zones étant grandes par rapport à la longueur de cohérence, l'intensité réfléchie totale est la somme des intensités. Le signal ellipsométrique recueilli est de la forme :

$$1 + \alpha \times \cos(2*P) + \beta \sin(2*P)$$

.../...

où P est l'angle formé à l'instant "t" par le plan de polarisation de la lumière incidente et le plan d'incidence. On peut calculer α_i et β_i coefficients de Fourier du signal réfléchi par chaque zone. En sommant les coefficients α_i et β_i pondérés par la fraction de puissance incidente dans la zone i, on obtient des valeurs "moyennes" de α_i et β_i, qui sont les grandeurs effectivement mesurées. On peut alors recalculer à partir de α et β des valeurs pour tg(psi) et cos(delta). Ci-après, sont présentés différents spectres théoriques, calculés en supposant une inhomogénéité d'épaisseur latérale et linéaire, et pour différentes valeurs de la pente de variation

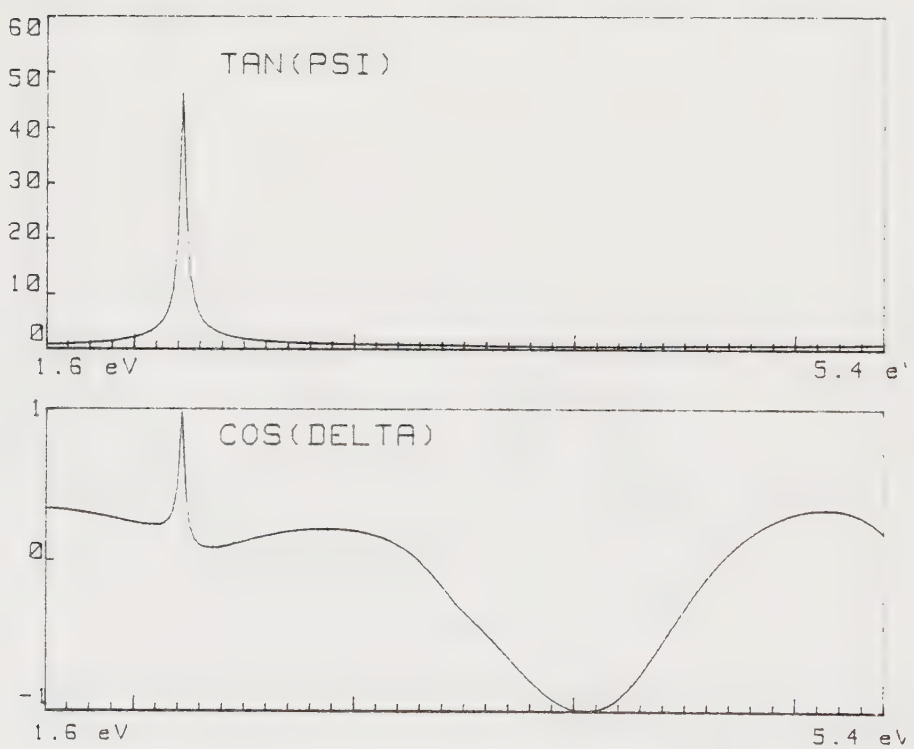


Figure 101 Spectre théorique d'une couche de 1260 Å de silice sur du silicium. Epaisseur constante. Angle d'incidence : 72 degrés.

.../...

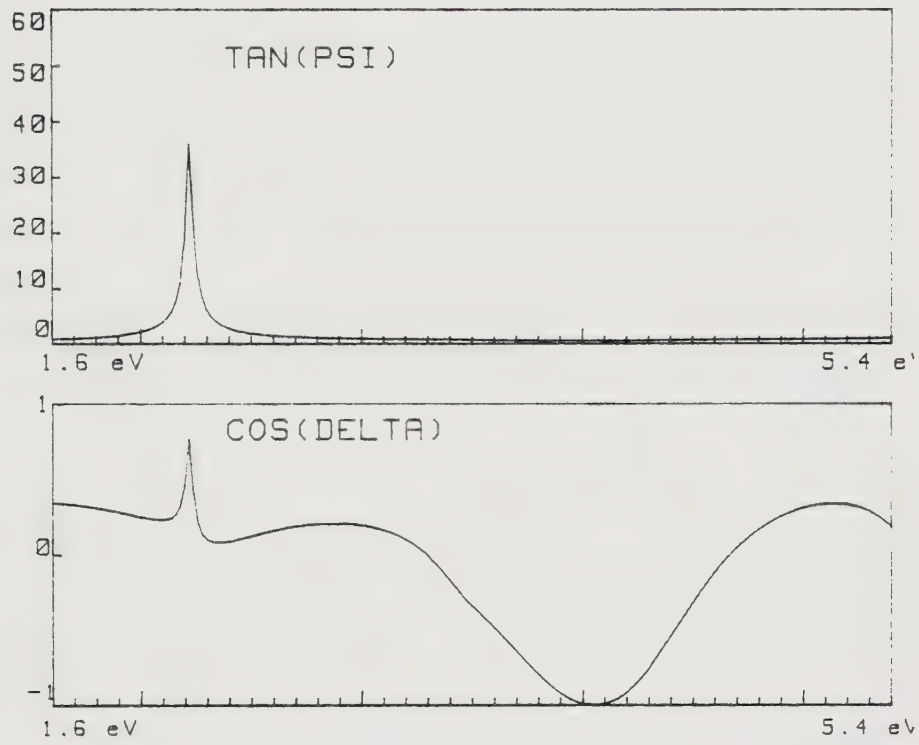


Figure 102 Spectre théorique d'une couche d'épaisseur moyenne 1260 Å de silice sur du silicium. Variation d'épaisseur 10 Å/mm. Angle d'incidence : 72 degrés.

.../...

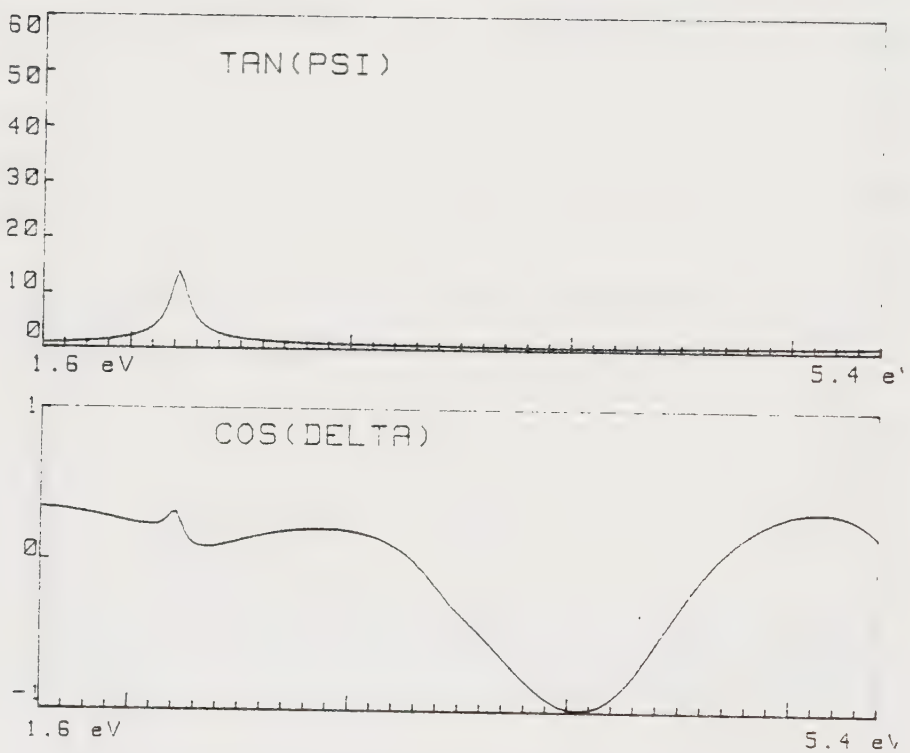


Figure 103 Spectre théorique d'une couche d'épaisseur moyenne 1260 Å de silice sur du silicium. Variation d'épaisseur 40 Å/mm. Angle d'incidence : 72 degrés.

.../...

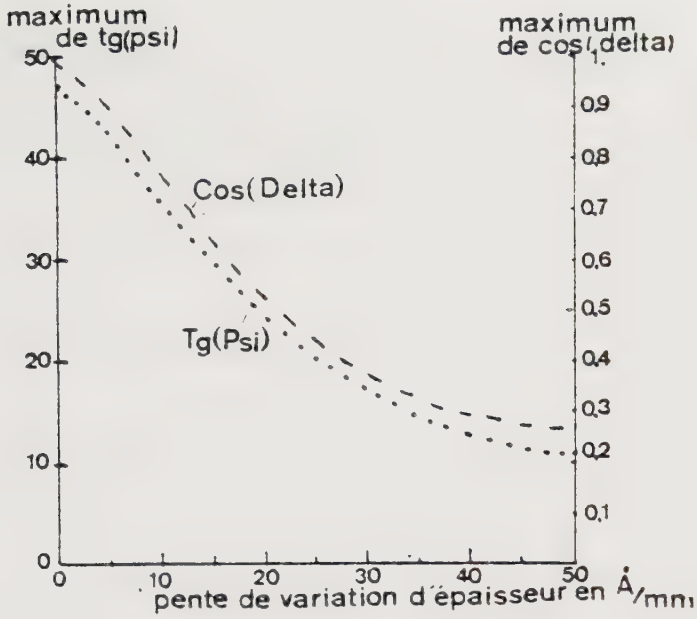


Figure 104 Variation de la hauteur du pic de Tg(psi) et du maximum de cos(delta) en fonction de la pente de variation.

Dans cet exemple, l'effet le plus notable est l'écrasement des pics de tg(psi) et cos(delta). Inversement on peut essayer de déterminer un gradient d'épaisseur à partir des données expérimentales en utilisant le programme décrit dans cette annexe. Il faut cependant bien garder présent à l'esprit que celui-ci ne prend en compte qu'un type de non uniformité (profil en coin et variation linéaire d'épaisseur). Il convient donc d'adapter le programme à chaque problème particulier, en changeant la pondération des épaisseurs. Par exemple,nous avons ici une pondération symétrique par rapport à l'épaisseur centrale, celle-ci ne rend pas bien compte des mesures effectuées par Theeten et al.("96"). En effet, ceux-ci ont observé la modification d'une mesure ellipsométrique sur un échantillon creusé en cuvette. L'ouverture progressive du diaphragme fait varier la forme des spectres. Toutefois, on peut distinguer cette variation de celle induite par un profil en coin car les épaisseurs qui sont progressivement "vues"au cours de l'ouverture du diaphragme sont non symétriques par rapport à l'épaisseur centrale (elles sont

.../...

toutes supérieures). D'autre part, une variation d'épaisseur n'est pas le seul paramètre pouvant conduire à une diminution de Tg(psi) et Cos(delta), ce peut être en particulier le cas d'une couche interfaciale entre substrat et dépôt.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1 - T. SUGANO, Surf. Sci. Vol. 98, (1980) p. 145.

2 - S.PANTELIDES, Physics of Si_02 and its interfaces, Pergamon (1978) New-York

3 - R.J. ZETO, N.O. KOROLKOFF, S. MARSHALL, Solid State techn.(July 1979) p.62

4 - E.A. IRENE, N.J. CHOU, D.W. DONG et E. TIERNEY, J. Electrochem. Soc., vol. 127, 11 (1980.

5 - P.J. TOBIN, J.B. PRICE and L.M. CAMPBELL, J. Electrochem. Soc. vol. 127, 10 (1980)

6 - A.K. RAY et A. REISMAN, J. Electrochem. Soc. Vol. 128, 11 (1981)

7 - J.D.E. BEYNON, G.G. BLOODWORTH and I.M. McLEOD, Solid State Electron. 16 (1973) 309.

8 - L.C. FELDMAN, I. STENSGOARD, P.J. SILVERMAN et T.E. JACKMAN.- Proc. Intern Topical Conf. on SiO_2 and its interfaces (Pergamon 1978) p. 344

9 - F.J. GRUNTHANER, P.J. GRUNTHANER, R.P. VASQUEZ, B.F. LEWIS, J. MASERJIAN et A. MADUKHAR, J. Vac. Sci. Technol. 16, 1443 (1979)

10 - RAIDER et FLITSCH, Proc. Intern. Topical Conf. on Si_02 and its interfaces (Pergamon 1978) p. 384.

11 - O.L. KRIVANEK, T.T. SHENG et D.C. TSUI, Appl. Phys. Lett. 30, 120 (1977)

12 - L.C. FELDMAN, P.J. SILVERMAN, J.S. WILLIAMS, T.E. JACKMAN et I. STENSGAARD Phys. Rev. Lett. 41, 1396 (1978).

13 - E. TAFT et L. CORDES, J. Electrochem. Sov. Vol 126 (1979) 131.

14 - D.E. ASPNES et J.B. THEETEN, J. Electrochem. Soc. 127, 1359 (1980).

.../...

15 - E.A. TAFT, J. Electrochem. Soc. 125, 6 (1978) 968.

16 - T. SUGANO, J.J. CHEN et T. HAMAMO, Surface Sci. 98 (1980) 154.

17 - G. SIXT et A. GOETZBERGER, Appl. Phys. Lett. 19, 478 (1971).

18 - E.H. SNOW, A.S. GROVE, B.E. DEAL et C.T. SAH, J. Appl. Phys. 36, 1664 (1965).

19 - F. YUNDURAIN, Phys. Rev. Lett. 26 (1971) 138.

20 - C.E. MOROSANU, Microelectron. Reliab. Vol. 20 (Pergamon 1980) 357-370.

21 - A paraître dans J. Electrochem. Soc.

22 - T. ITO, T. NOZAKI, H. ARAKAWA et M. SHINODA, Appl. Phys. Lett. 32 (5) (1978) 330.

23 - F.H.P.M. HABRAKEN, A.E.T. KUIPER, A.V. OOSTROM, Y. TAMMINGA et J.B. THEETEN, J. Appl. Phys. 53 (1) (1982) 404.

24 - R. HEZEL et N. LIESKE, J. Appl. Phys 53 (3) (1982) 1671.

25 - J.A. WURZBACH et F.J. GRUNTHANER, J. Electrochem. Soc. Vol. 130, n° 3, p. 691

26 - J.F. DELORD, A.G. SCHROTT et S.C. FAIN Jr., J. Vac. Sci. Technol., 17 (1), (1980) 516.

27 - R. HECKINGBOTTOM et P.R. WOOD, Surface Science 36, 594 (1973)

28 - N. LIESKE ET R. HEZEL, Thin Solid Films, 85 (1981) 7.

29 - C. MAILLOT, H. ROULET et G. DUFOUR, Thermal Nitridation of silicium a XPS and LEED investigation - A paraître.

30 - M.D. WIGGINS, R.J. BAIRD et P. WIJNBLATT, J. Vac. Sci. Technol. 18 (3) (1981)965.

31 - A. HUIJSER et J. Van LAAR, Surf. Sci. 52 (1975) 202.

32 - H. LUTH, M. BUCHEL, R. DORN, M. LIEHR et R. MATZ, Phys. Rev. B Vol. 15 (1977) 865.

33 - M. LIEHR et H. LUTH, J. Vac. Sci. Technol. 16 (5) (1979) 1200.

34 - W. MONCH, Thin Solid Films 1042 (1983) 285.

35 - W.E. SPICER, P.E. CHYE, P.R. SKEATH, C.Y. SU, T. LINDAU, J. Vac. Sci. Technol. 16 (5), (1979) 1422.

36 - G.M. MARTIN, S. MAKRAM-EBEID, To be published in Deep Centers in semiconductors, Phys. Rev. of Selected Deep Centers (Golden Breach) edited by S. Pantelides.

37 - R. LUDEKE et L. LEY, J. Vac. Sci. Technol. 16 (5) (1979) 1300.

38 - P.K. LARSEN et J.F. van der VEEN, Surf. Sci. 126 (1983) 1-19.

39 - R.Z. BACHRACH, R.S. BAUER, P. CHIRADIA et G.V. HANSSON, J. Vac. Sci. Technol. 18 (3) (1981) 797.

40 - J. MASSIES, P. DEVOLDERE et N.T. LINH, J. Vac. Sci. Technol., 16 (5) (1979), 1244.

41 - R.W. GRANT, S.P. KOWALCZYK et W.A. HILL in the "Physics of MOS insulators" Proc. of the Int. Top. Conf. Raleigh (N.C)(1980) 181.

42 - K. PLOOG, Crystals growth properties and applications, H.C. FREYHART ed. Springer-Verlag (Berlin) 75.

43 - P. DRATHEN, W. RANKE et K. JACOBI, Surf. Sci. 77 (1978) L 162.

44 - H. HASEGAWA et T. SAWADA, Thin Solid Films 103 (1983) 119.

45 - L.G. MEINERS, Appl. Phys. Lett. 33 (8) (1978).

.../...

46 - N. SUZUKI, T. HARIU et Y. SHIBATA, Appl. Phys. Lett. 33 (8) (1978) 761.

47 - B. BAYRAKTAROGLU, R.L. JOHNSON, J. Appl. Phys. 52 (5) (1981) 3515.

48 - Y. CHUNG, D.W. LANGER, H.P. SINGH et J.A. WOOLAN, Thin Solid Films, 103 '1983) 193.

49 - K.P. PANDE, Solid State Electronics Vol. 25, 2 (1982) 145.

50 - M.D. CLARK et C.L. ANDERSON, J.Vac. Sci. Technol. 21 (2) (1982) 453.

51 - G.D. BAGRATSHVILI, R.B. DZHANELIDZE, N.I. KURDIANI, Y. I. PASHNITSEV, O.V. SA et V.A. SKORIKOV, Thin Solid Films, 56 (1979) 209.

52 - H. HAYASHI, K. KIKUCHI, T. YAMAGUCHI et T. NAKAHARA, Inst. Phys. Conf. Ser. 56 ch. 5 (1981) 275.

53 - T. HIRAMATSU, S. TAKAYAMA, T. ISHIHARA, Y. TAKEUCHI et M. KIMATA, Jap. J. Appl; Phys. Vol. 20, 3 (1981) 537.

54 - S. HANNAH et B. LIVINGSTONE in Proceedings of insulating Films on Semiconductors Inst. Phys. Conf. Series (1979).

55 - S. GOURRIER et P. FRIEDEL. A paraître dans Acta Electronica.

56 - G.P. SCHWARTZ, B. SCHWARTZ, Thin Solid Films 103 (1983) 3.

57 - G.P. SCHWARTZ, B. SCHWARTZ, J.E. GRIFFITHS et T. SUGANO, J. Electrochem. Soc. Vol. 127 (1980) 2269.

58 - D.E. ASPNES, J.B. THEETEN et R.P.H. CHANG, J. Vac. Sci. Technol., 16 (5) (1979) 1374.

59 - R.P.H. CHANG, T.T. SHENG, C.C. CHANG et J.J. COLEMAN, Appl. Phys. Lett., 33 (4) (1978) 341.

.../...

60 - C.J. BULL et B.J. SEALY, Philosophical Magazine A (1978) Vol.37 n°4,p.489.

61 - J.B. THEETEN, Acta Electronica, Vol. 18, 1 (1975).

62 - B.A. JOYCE, J.H. NEAVE, P.J. DOBSON et P.K. LARSEN, Analysis of Reflexion high diffraction data from reconstructed semiconductor surfaces. A paraître.

63 - S. GOURRIER, A. MIRCEA et M. BACAL, Thin Solid Films 65 (1980)315.

64 - P. FRIEDEL, Thèse 3ème cycle, Orsay (1982).

65 - R.M.A. AZZAM et N.M. BASHARA"Ellipsometry and polarized light"North Holland, Amsterdam, (1975).

66 - D.E. ASPNES, Progress in optics, Vol. 15, Chap. 15, North Holland, Amsterdam, (1975).

67 - M. ERMAN, Thèse 3ème cycle Orsay, (1982).

68 - C.C. CHANG, P.H. CITRIN et B. SCHWARTZ, J. Vac. Sci. Technol., Vol. 14, (1977) 943.

69 - R.P.H. CHANG, C.C. CHANG, S. DARACK, J. Vac. Sci. Technol. Vol. 20(1982) 45.

70 - F. HOTTIER, Thèse de Doctorat, Paris VI, (1980) 160.

71 - F. SEQUADA et R.E. RICHARDSON Jr., J. Vac. Sci. Technol. 18 (2) (1981) 362.

72 - N. LIESKE et R. HEZEL, Inst. Phys. Conf. Series n° 50, Chap. 3 p. 207.

73 - D.E. ASPNES et J.B. THEETEN, J. Electrochem. Soc. Vol. 127, n°6 (1980)1363.

74 - R. CHOW, W.A. LANFORD, W. KEMING et R.S. ROSIER, J. Appl. Phys. Vol. 53 n° 8, (1982).

75 - H. DUN, P. PAN, F.R. WHITE et R.W. DOUSE, J. Electrochem. Soc. 128 (1981) 1555.

.../...

76 - S. FUJITA, N.S. ZHOU, A. SASAKI, Japanese J. of App. Phys. Vol. 22, n° 2 (1983) L100.

77 - R. HEZEL et N. LIESKE, J. Appl. Phys 53 (3) (1982) 1671.

78 - H.J. STEIN, V.A. WELLS and R.E. HAMPY, J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 1750.

79 - W.A.P.CLAASSEN, W.G.J.N. VALKENBURG, F.H.P.M. HABRAKEN et Y. TAMMINGA, "Characterization of plasma silicon nitride layers" Communication privée.

80 - P. Friedel, Thèse 3ème cycle, Orsay (1982) p. 171.

81 - F. CAPASSO et G.G. WILLIAMS, J. Electrochem. Soc. Vol. 129, n° 4 (1982) 822.

82 - S. GOURRIER, P. FRIEDEL et P.K. LARSEN. To be published.

83 - M. ERMAN, J.B. THEETEN, N. VODJDANI, et Y. DEMAY, J. Vac. Sci. Technol. B1 (2) (1983) 328.

84 - B.B. KOSICHI, R.J. POWELL et J.C. BURGIEL, Phys. Rev. Lett. 24 1421 (1970).

85 - H.J. HOVEL et J.J. CUOMO, Appl. Phys. Lett. 20 71 (1972).

86 - J.I. PANKOVE, J.E. BERKEYHEISER, H.P. MARUSHA et J. WITTHE, Solid. State Commun. 8 1051 (1970).

87 - S. GOURRIER, L. SMIT, P. FRIEDEL et P.K. LARSEN, J. Appl. Phys. 54 (7)(1983) 3993.

88 - D.E. ASPNES, Surf. Science, 132 (1983) p. 406.

89 - J.I. PANKOVE, J.E. BERKEYHEISER, S.J. KILPATRICK et C.W. MAGEE, Journ. of Electronic Materials, Vol. 12, n° 2 (1983).

90 - Z. HASHIN et S. SHTRIKMAN, J. Appl. Phys. Vol. 33, n° 10 (1962) 3125.

.../...

91 - D.J. BERGMAN, Phys. Rev. Lett. Vol. 44, n° 19 (1980) 1285.

92 - G.W. MILTON, Appl. Phys. Lett. Vol. 37, n° 3 (1980) p. 301.

93 - D.E. ASPNES, Thin Solid. Films 89 (1982) 249.

94 - D.J. BERGMAN, Phys. Reports C, 43 n° 9 (1978) 377.

95 - D.J. BERGMAN, Annals of Physics, 138 (1982) 78.

96 - J.B. THEETEN, R.P.H. CHANG, D.E. ASPNES et T.E. ADAMS, J. Electrochem. Soc. Vol. 127, n° 2 (1980).

Nom : DEMAY Prénom : Yves

Sujet de thèse : Intéraction entre différents plasmas multipolaires et les surfaces de silicium (1,1,1) ou d'arseniure de gallium (1,0,0)

Contribution à l'étude physicochimique de l'interface diélectrique - semiconducteur

DOS DE LA THESE

RESUME :

Cette thèse est une contribution à l'étude de l'interface entre un semiconducteur et un diélectrique.

Des traitements par plasma multipolaires des faces (1,1,1) du silicium ou (1,0,0) de l'arséniure de gallium ont été réalisés. La création de l'interface entre le semiconducteur et un diélectrique a été observée in situ au moyen des techniques d'ellipsométrie spectroscopique, de spectroscopie d'électrons secondaires (Auger), et de diffraction d'électrons rapides en incidence rasante (RHEED).

On a pu mettre en évidence la formation d'une couche de transition (9 Å) entre le silicium cristallin et le nitrure de silicium.

On a étudié la possibilité d'obtenir par plasma une surface propre de GaAs (1,0,0). L'amélioration des propriétés électriques de l'interface GaAs diélectrique par nettoyage complet et nitruration a été montrée.

MOTS CLES :

Arséniure de gallium (face (1,0,0)), silicium (face (1,1,1)), plasma, nitrure, ellipsométrie

Signature des membres du jury